

THERMOSETTABLE POLYSULFONE

Publication number: JP59012930

Publication date: 1984-01-23

Inventor: YUUURIN FUAN

Applicant: UNION CARBIDE CORP

Classification:

- International: C08F290/06; C08G65/40; C08G65/48; C08G75/23;
C08F290/00; C08G65/00; C08G75/00; (IPC1-7): B32B27/00;
B32B27/20; C08F299/02; C08G65/46; C08G65/48; C08G75/23;
C08J7/04; C08L71/04

- european: C08F290/06; C08G65/40D; C08G65/48; C08G75/23

Application number: JP19830116266 19830629

Priority number(s): US19820393768 19820630

Also published as:



EP0106023 (A2)

JP2014243 (A)

EP0106023 (A3)

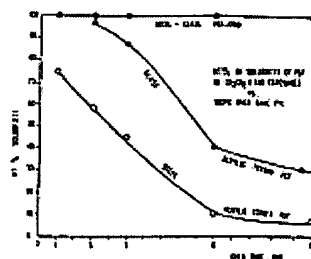
EP0106023 (B1)

Report a data error here

Abstract not available for JP59012930

Abstract of corresponding document: EP0106023

Class of high performance thermosetting materials composed of polyarylene polyether resins having each of their ends capped with a monovalent unsaturated organo radical. The end-capped polyarylene polyether resins have the formula: $Z \text{---} \text{polyarylene polyether chain} \text{---} Z'$ wherein Z and Z' are each a monovalent unsaturated organo radical. Usually Z and Z' are alkylene, aralkylene or cycloalkylene moieties. The end-capped polyarylene polyethers can be cured as is or in the presence of one or more unsaturated comonomers to afford homopolymers or copolymers, respectively. Such cured systems exhibit high glass transition temperatures, good tensile properties, excellent electric and alkali resistance and improved stress cracking resistance. End-terminated polysulfone resins having molecular weight of 5,00 to 15,000 are especially advantageous. The properties exhibited by the vinyl/allyl terminated oligomers are useful in fields which require high temperature performance, excellent solvent resistance and good fabrication characteristics. Specific areas of application include high performance molded products for appliances and electronics, high temperature laminates and adhesives and protective and insulative coatings.

$$Z \text{---} \text{polyarylene polyether chain} \text{---} Z'$$


Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—12930

⑬ Int. Cl.³ 識別記号 庁内整理番号
 C 08 G 65/48 8319—4 J
 C 08 F 299/02 8118—4 J
 C 08 G 65/46 8319—4 J
 75/23 7445—4 J
 C 08 L 71/04 8319—4 J
 // B 32 B 27/00 6921—4 F
 27/20
 C 08 J 7/04 7446—4 F

⑭ 公開 昭和59年(1984)1月23日

発明の数 21
 審査請求 未請求

(全 58 頁)

⑮ 熱硬化性ポリスルホン

スウィツク・ヘリテイジ・コー
 ト 3 番

⑯ 特 願 昭58—116266

⑰ 出 願 人 ユニオン・カーバイド・コーポ
 レーション

⑱ 出 願 昭58(1983)6月29日

優先権主張 ⑲ 1982年6月30日 ⑳ 米国(US)
 ⑳ 393768

アメリカ合衆国コネチカット州
 06817ダンバリー・オールド・
 リツジバリー・ロード(番地な
 し)

㉑ 発 明 者 ユーリン・フアン
 アメリカ合衆国ニュー・ジャー
 ジー州08816イースト・ブラン

㉒ 代 理 人 弁理士 高木六郎 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

熱硬化性ポリスルホン

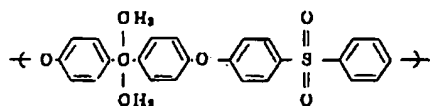
2. 特許請求の範囲

1. 式:

Z—(ポリアリーレンポリエーテル鎖)Z'

(式中、Z 及び Z' はそれぞれ1価不飽和有機部分
 であり、ポリアリーレンポリエーテル鎖は置換さ
 れ、又は非置換である)を有することを特徴とす
 る末端キャップされたポリアリーレンポリエー
 テル。

2. ポリアリーレンポリエーテルが式:

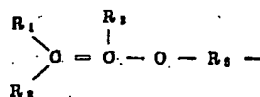
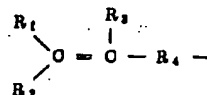


を有するくり返し単位より成る特許請求の範囲第
 1項記載の末端キャップされたポリアリーレンポ
 リエーテル。

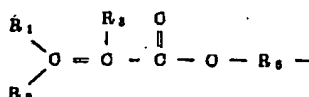
3. Z 及び Z' がそれぞれアルキレン、アラルキ

レン又はシクロアルキレンの部分である特許請求
 の範囲第1項記載の末端キャップされたポリアリ
 ーレンポリエーテル。

4. Z 及び Z' がそれぞれ:



、及び



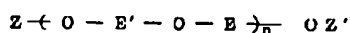
(式中、R₁、R₂ 及び R₃ はそれぞれ水素か、炭素
 原子1ないし20個を有する脂肪族炭化水素基、
 炭素原子1ないし20個を有する脂環式炭化水素
 基、又は芳香族基かであり、R₄、R₅ 及び R₆ はそ
 れぞれ炭素原子1ないし20個を有する、2価アル

キレン基、炭素原子6ないし10個を有する2価アリールレン基、又は炭素原子3ないし8個を有する2価シクロアルキレン基である)より成る群から選択される1価不飽和有機部分である特許請求の範囲第1項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

5. R_1 , R_2 及び R_3 がそれぞれ水素か、炭素原子1ないし20個を有するアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、炭素原子3ないし8個を有する脂環式基又は二環式基かである特許請求の範囲第4項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

6. R_1 , R_2 及び R_3 がそれぞれ炭素原子1ないし8個を有する2価アルキレン基である特許請求の範囲第4項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

7. 式:



(式中、 n は正数であり、 Z 及び Z' はそれぞれ1価不飽和有機部分であり、 E は2価フェノールの

(4-ハロフェニルスルホン) ピフェニルの残基である特許請求の範囲第6項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

11. 式:



(式中、 n は正数であり、 Z 及び Z' はそれぞれ1価不飽和有機部分であり、 Ar は一つの $-O-Ar-$ 基から次のそれまでが同一であるか、又は異なることのできる2価芳香族基であつて、この場合、各 Ar 基は接続オキシ基に芳香族炭素原子を過して結合し、しかも Ar により置換される芳香族基は置換され、あるいは非置換である)を有することを特徴とする末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

12. n が2ないし300である特許請求の範囲第11項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

13. Z 及び Z' がそれぞれアルキレン、アラルキレン、又はシクロアルキレンの部分である特許請求の範囲第11項記載の末端キャップされたポリ

ヒドロキシル基除去後の残基であり、 E' は2個の活性化ハロ置換基を有する芳香族化合物の該2個の活性化ハロ基除去後の残基であり、 E 及び E' により置換される残基は非置換であるか、又は既に定換されている程度以上に置換している)を有することを特許とする末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

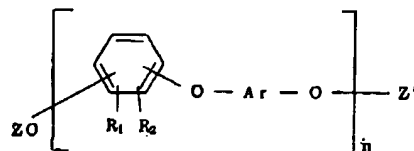
8. n が2ないし300である特許請求の範囲第7項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

9. Z 及び Z' がそれぞれアルキレン、アラルキレン、又はシクロアルキレンの部分である特許請求の範囲第7項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

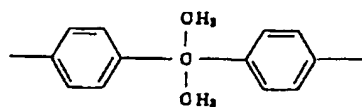
10. E' がヒドロキノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-チオジフェニル、 p , p -ピフェノール、又はビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンの残基であり、しかも E が4,4'-ジハロジフェニルスルホン、4,4'-ジハロベンゾフェノン、又は4,4'-ビス

アリーレンポリエーテル。

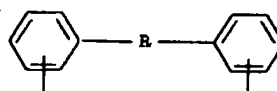
14. 式:



(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ水素か、炭素原子1ないし4個を有するアルキル、又は炭素原子1ないし4個を有するアルコキシかであり、 Ar はフェニレン、ナフタレン、ジフェニレン、



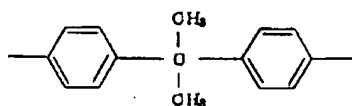
又は式:



(式中、Rは炭素原子1ないし8個を有する2価の脂肪族、環式脂肪族もしくは芳香脂肪族の基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又は $-O-O-$ である)を有する基であり、Z及びZ'はそれぞれ1価不飽和有機部分であり、nは約3ないし約200の整数であることを特徴とする末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

15. Z及びZ'がそれぞれアルキレン、アラルキレン又はシクロアルキレンの部分である特許請求の範囲第14項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

16. Arが



である特許請求の範囲第14項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

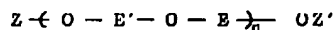
17. Arが、

22. 基材が繊維物質である特許請求の範囲第18項記載の物品。

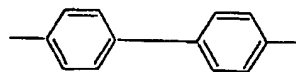
23. 繊維物質がガラス繊維であり、末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルがガラス繊維用のサイジングである特許請求の範囲第22項記載の物品。

24. 補強性充てん剤として特許請求の範囲第23項記載のサイジングしたガラス繊維を含有する熱可塑性ポリアリーレンポリエーテルを包含する複合物。

25. 基材と、それに被覆し、又はその上に被覆された式：



(式中、nは正数であり、Z及びZ'はそれぞれ1価不飽和有機部分であり、Eは2価フェノールのヒドロキシル基の除去後の残基であり、E'は2価の活性化ハロ置換基を有する芳香族化合物の該2価の活性化ハロ置換基除去後の残基であり、しかもE及びE'により置換される残基は非置換であるか、又は既に定義された程度を超えて置換されて



である特許請求の範囲第14項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

18. 基材と、それに被覆するか、又はその上に被覆された、式：



(式中、Z及びZ'はそれぞれ1価不飽和有機部分であり、ポリアリーレンポリエーテル鎖は置換され、又は非置換である)を有する末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルの単独重合体とを包含することを特徴とする物品。

19. Z及びZ'がそれぞれアルキレン、アラルキレン、又はシクロアルキレンの部分である特許請求の範囲第18項記載の物品。

20. 単独重合体が無機酸物性充てん剤を含有する特許請求の範囲第18項記載の物品。

21. 無機酸物性充てん剤が $CaO \cdot 0.5H_2O$ である特許請求の範囲第20項記載の物品。

いる)を有する末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルの単独重合体とを包含することを特徴とする物品。

26. nが2ないし300であり、Z及びZ'がそれぞれアルキレン、アラルキレン又はシクロアルキレンの部分である特許請求の範囲第25項記載の物品。

27. E'がヒドロキノン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4,4'-チオジフェニル、p,p'-ジフェノール、又はビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンの残基であり、Eが4,4'-ジハロジフェニルスルホン、4,4'-ジハロベンゾフェノン、又は4,4'-ビス(4-ハロフェニルスルホニル)ジフェニルの残基である特許請求の範囲第25項記載の物品。

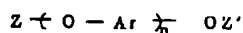
28. 基材が繊維物質である特許請求の範囲第25項記載の物品。

29. 繊維物質がガラス繊維であり、かつ末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルがガラス繊維用のサイジングである特許請求の範囲第28

項記載の物品。

30. 補強性充てん剤として特許請求の範囲第29項記載のサイジングされたガラス繊維を含有する熱可塑性ポリアリーレンポリエーテルを包含する複合物。

31. 基材と、それに接層されるか、又はその上に被覆された、式：



(式中、 n は正数であり、 Z 及び Z' はそれぞれ1価不飽和有機部分であり、 Ar は一つの $(-O-Ar-)$ 基から次のそれまで同一でも或は異なることもできる2価芳香族基であり、この場合各 Ar 基は芳香族炭素原子を通して環状オキシ基に結合し、 Ar により置換される芳香族基は置換され、又は非置換である)を有する末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルの単独重合体とを包含する物品。

32. n が2ないし300であり、 Z 及び Z' がそれぞれアルキレン、アラキレン又はシクロアルキレンの部分である特許請求の範囲第31項記載

の物品。

33. 基材が繊維物質である特許請求の範囲第31項記載の物品。

34. 繊維物質がガラス繊維であり、かつ末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルがガラス繊維用サイジングである特許請求の範囲第33項記載の物品。

35. 特許請求の範囲第34項記載のサイジングされたガラス繊維を補強性充てん剤として含有する熱可塑性ポリアリーレンポリエーテルを包含する複合物。

36. 熱可塑性ポリアリーレンポリエーテルと、特許請求の範囲第1項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルとの混合物。

37. 熱可塑性ポリアリーレンポリエーテルが2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのアルカリ金属塩と、4,4'-ジハロジフェニルスルホンとの熱可塑性反応生成物である特許請求の範囲第36項記載の混合物。

38. 実質的に等モル量の2個フェノールのアル

カリ金属複塩とジハロベンゼノイド化合物とを反応させ、次いでポリアリーレンポリエーテルの末端フェノキシ基と、式：



(式中、 X はハロゲンであり、 Z は1価不飽和有機基である)を有する化合物と反応させることを特徴とする末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルの製造方法。

39. (a) 2個フェノールとジハロベンゼノイドスルホンとをアルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属酸化物又は水酸化アンモニウムの存在下に重合させ、次いで

(b) ポリスルホン(a)の末端フェノキシ基と、式：



(式中、 X はハロゲンであり、 Z は1価不飽和有機基である)を有する化合物とを反応させることを特徴とする、不飽和有機末端基を有するポリスルホン樹脂の製造方法。

40. 工程(a)におけるジハロベンゼノイドスルホ

ンがジクロロベンゼノイドスルホンである特許請求の範囲第38項記載の方法。

41. 工程(a)の重合を高められた温度において行う特許請求の範囲第38項記載の方法。

42. 温度が150℃と180℃との間である特許請求の範囲第40項記載の方法。

43. 重合工程(a)において溶媒を存在させる特許請求の範囲第38項記載の方法。

44. 溶媒が極性溶剤である特許請求の範囲第43項記載の方法。

45. 極性溶剤がジメチルアセトアミドである特許請求の範囲第44項記載の方法。

46. 極性溶剤の混合物を使用する特許請求の範囲第43項記載の方法。

47. 極性溶剤がジメチルスルホキシド及びジメチルアセトアミドである特許請求の範囲第46項記載の方法。

48. 極性溶剤が非プロトン性溶剤である特許請求の範囲第44項記載の方法。

49. 工程(a)においてアルカリ金属水酸化物を使

用する特許請求の範囲第39項記載の方法。

50. アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである特許請求の範囲第49項記載の方法。

51. 工程(a)においてアルカリ金属酸化物を使用する特許請求の範囲第39項記載の方法。

52. Zがアルキレン、アラルキレン又はシクロアルキレンの部分を含む反応性不飽和基である特許請求の範囲第39項記載の方法。

53. 化合物XZがアリルクロリド、2-クロロエチルアクリレート、2-クロロエチルメタクリレート、クロロメチルジメチルビニルシラン、ビニルベンジルクロリド又は2-クロロエチルビニルエーテルである特許請求の範囲第39項記載の方法。

54. 末端キャップする工程(b)を、125℃を超えない温度において行う特許請求の範囲第39項記載の方法。

55. 末端キャップする工程(b)を、正の窒素圧力下に行う特許請求の範囲第39項記載の方法。

56. 末端キャップする工程(b)を無水状態下に行

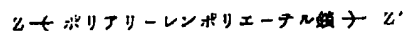
う特許請求の範囲第39項記載の方法。

57. 末端キャップされたポリスルホン樹脂を反応混合物から分離する特許請求の範囲第39項記載の方法。

58. 末端キャップされたポリスルホン樹脂を凝集により分離する特許請求の範囲第57項記載の方法。

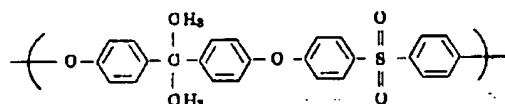
59. 末端キャップされたポリスルホン樹脂を溶融回収法により分離する特許請求の範囲第57項記載の方法。

60. 式：



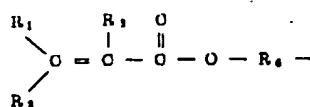
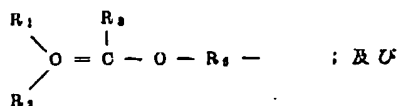
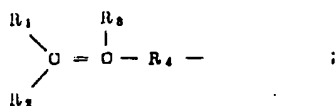
(式中、Z及びZ'はそれぞれ1価不飽和有機部分であり、ポリアリーレンポリエーテル鎖は置換されるか、又は非置換である)を有する末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルの単独重合体。

61. ポリアリーレンポリエーテルが式：



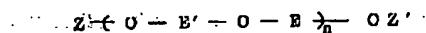
であり、しかも式中、Z及びZ'はそれぞれアルキレン、アラルキレン又はシクロアルキレンの部分であるくり返し単位より成る特許請求の範囲第60項記載の単独重合体。

62. Z及びZ'がそれぞれ



(式中R₁、R₂及びR₃はそれぞれ水素か、炭素原子1ないし20個を有する脂肪族炭化水素基、炭素原子1ないし20個を有する脂環式炭化水素基又は芳香族基であり、R₄、R₅及びR₆はそれぞれ炭素原子1ないし10個を有する2価アルキレン基、炭素原子6ないし10個を有する2価アリーレン基又は炭素原子3ないし8個を有する2価シクロアルキレン基である)より成る群から選択される1価不飽和有機部分である特許請求の範囲第1項記載の単独重合体。

63. 式：



(式中、nは2ないし300であり、Z及びZ'はそれぞれ1価不飽和有機部分であり、Bは2価フェノールのヒドロキシル基除去後の残基であり、B'は2個の活性化ハロ置換基を有する芳香族化合物の残基2個の活性化ハロ基除去後の残基であり、B及びB'により置換される残基は非置換であるか、又は既に定義されている程度以上に置換されている)を有することを特徴とする末端キャップされ

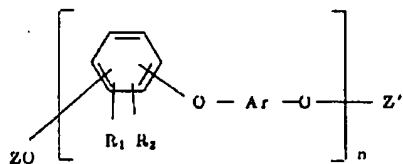
たポリアリーレンポリエーテルの単独重合体。

64. 式：



(式中、 n は 2 ないし 300 であり、 Z 及び Z' はそれぞれ 1 価不飽和有機部分であり、 Ar は一つの $-(O-Ar)-$ 基から次のそれまでが同一か、又は異なることができる 2 個芳香族基であり、この場合各 Ar 基は芳香族炭素原子を通して接橋酸素基に結合し、しかも Ar により表わされる芳香族基は置換され、又は非置換である) を有することを特徴とする末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルの単独重合体。

65. 式：



ーテル単量体を重合させることによる特許請求の範囲第 60 項記載の単独重合体の製造方法。

67. 遊離基重合開始剤を、単量体の合計量を基準にして 0.05 ないし 1 重量% の量において存在させる特許請求の範囲第 66 項記載の方法。

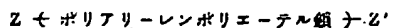
68. 遊離基重合開始剤がペルオキシドである特許請求の範囲第 67 項記載の方法。

69. ペルオキシドがジクミルペルオキシドである特許請求の範囲第 68 項記載の方法。

70. 熱を加えて重合の開始及び達成を促進する特許請求の範囲第 67 項記載の方法。

71. 重合を 25℃ と 300℃ との間の温度において行う特許請求の範囲第 67 項記載の方法。

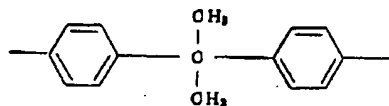
72. (A) 式：



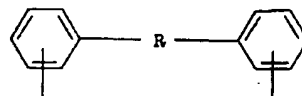
(式中、 Z 及び Z' はそれぞれ 1 価不飽和有機部分であり、ポリアリーレンポリエーテル鎖は置換され、又は非置換である) を有する末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルである少なくとも 1 種の単量体；と

特開昭 59-12930 (6)

(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ水素か、炭素原子 1 ないし 4 個を有するアルキル又は炭素原子 1 ないし 4 個を有するアルコキシかであり； Ar はフェニレン、ナフタレン、ジフェニレン、



又は式：



(式中、 R は炭素原子 1 ないし 8 個を有する 2 価脂肪族、環式脂肪族もしくは芳香脂肪族の基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又は $-O-O-$ である) を有する基であり； Z 及び Z' はそれぞれ 1 価不飽和有機部分であり； n は約 3 ないし約 200 の整数である) を有する末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルの単独重合体。

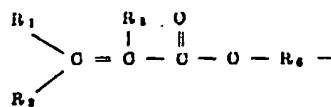
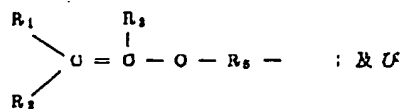
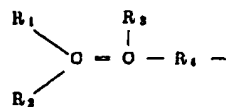
66. 末端キャップされたポリアリーレンポリエ

(B) 少なくとも 1 個の 1 価不飽和有機部分を有する少なくとも 1 種の単量体；

とを包含することを特徴とする共重合体。

73. 1 価不飽和有機部分がアルキレン、アラルキレン、又はシクロアルキレンの部分である特許請求の範囲第 72 項記載の共重合体。

74. 1 価不飽和有機部分を、



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素か、炭素原子1ないし20個を有する脂肪族炭化水素基、炭素原子1ないし20個を有する脂環式炭化水素基、又は芳香族基かであり、 R_4 、 R_5 及び R_6 はそれぞれ炭素原子1ないし20個を有する2価アルキレン基、炭素原子6ないし10個を有する2価アリーレン基又は炭素原子3ないし8個を有する2価シクロアルキレン基である)より成る群から選択する特許請求の範囲第72項記載の共重合体。

75. R_1 、 R_2 及び R_3 がそれぞれ水素か、炭素原子1ないし20個を有するアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、炭素原子3ないし8個を有する脂環式基、又は二環式基かである特許請求の範囲第74項記載の共重合体。

76. R_4 、 R_5 及び R_6 がそれぞれ炭素原子1ないし8個を有する2価アルキレン基である特許請求の範囲第74項記載の共重合体。

77. 単量体(B)が少くとも1種の反応性ビニル基 $R_7R_8O=OR_9$ 、反応性ビニリゲン基 $R_7R_8O=C<$ 、及び/又は反応性ビニレン基 $-OR_{10}=OR_{11}-$ を

有する単量体であり、上式中において R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} はそれぞれ(a)水素、(b)炭素原子1ないし4個を有するアルキル、(c)炭素原子1ないし4個を有するアルコキシ、(d)炭素原子2ないし12個を有するアルキルカルボキシ、(e)炭素原子6ないし10個を有するアリール、(f)炭素原子2ないし12個を有するアルコキシカルボニル、(g)炭素原子6個を有し、かつ少くとも1個のハロゲン、ニトリル、炭素原子1ないし4個を有するアルキル及び/又は炭素原子1ないし4個を有するアルコキシにより置換された置換アリール、(h)アルキルが炭素原子1ないし4個を有し、アリールが炭素原子6ないし10個を有するアラルキル、(i)アルキルが炭素原子1ないし4個を有し、アリールが炭素原子6ないし10個を有し、置換基がハロゲン、炭素原子1ないし4個を有するアルキル、ニトリル、及び/又は炭素原子1ないし4個を有するアルコキシである置換アラルキル、(j)炭素原子1ないし4個を有し、しかもニトリル、ハロゲン、及び/又は炭素原子1ないし4個を有する

有する単量体であり、上式中において R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} はそれぞれ(a)水素、(b)炭素原子1ないし4個を有するアルキル、(c)炭素原子1ないし4個を有するアルコキシ、(d)炭素原子2ないし12個を有するアルキルカルボキシ、(e)炭素原子6ないし10個を有するアリール、(f)炭素原子2ないし12個を有するアルコキシカルボニル、(g)炭素原子6個を有し、かつ少くとも1個のハロゲン、ニトリル、炭素原子1ないし4個を有するアルキル及び/又は炭素原子1ないし4個を有するアルコキシにより置換された置換アリール、(h)アルキルが炭素原子1ないし4個を有し、アリールが炭素原子6ないし10個を有するアラルキル、(i)アルキルが炭素原子1ないし4個を有し、アリールが炭素原子6ないし10個を有し、置換基がハロゲン、炭素原子1ないし4個を有するアルキル、ニトリル、及び/又は炭素原子1ないし4個を有するアルコキシである置換アラルキル、(j)炭素原子1ないし4個を有し、しかもニトリル、ハロゲン、及び/又は炭素原子1ないし4個を有する

るアルコキシにより置換された置換アルキル、(k)炭素原子2ないし12個を有し、しかもハロゲン及び/又はニトリルにより置換された置換アルキルカルボキシ、又は(i)炭素原子2ないし12個を有し、しかもハロゲン及び/又はニトリルにより置換された置換アルコキシカルボニルである特許請求の範囲第72項記載の共重合体。

78. 単量体(B)がステレン、置換ステレン $R_nO_2H_2-nOH=CH_2$ (式中、 n は1ないし5であり、 R はハロゲンか、又は炭素原子1ないし4個を有するアルキル、炭素原子1ないし4個を有するアルコキシ、 $-ON$ 及び/又は $-NO_2$ である)又は α -置換ステレン $O_2H_2O=CH_2$ (式中、 R_2 は炭素原子1ないし4個を有するアルキルである)である特許請求の範囲第72項記載の共重合体。

79. 単量体(B)が、アルキル基が炭素原子1ないし11個を有するアルキルアクリレート；アルキル基が炭素原子1ないし11個を有するアルコシアクリレート；アルキル基が炭素原子1ないし

10個を有するアルキルメタクリレート；アルキル基が炭素原子1ないし10個を有するアルコシメタクリレート；又は不飽和ニトリル；である特許請求の範囲第72項記載の共重合体。

80. 単量体(B)がアリルアルキルエーテル、ハロゲン化アリル、アリルエステル、アリルベンゼン又はアリルベンゼン誘導体である特許請求の範囲第72項記載の共重合体。

81. 単量体(B)が多種の反応性不飽和基を有する特許請求の範囲第72項記載の共重合体。

82. 単量体(B)が1種の反応性不飽和基を有する特許請求の範囲第72項記載の共重合体。

83. 単量体(B)がステレンである特許請求の範囲第72項記載の共重合体。

84. 末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル単量体(A)と単量体(B)とを重合させることによる特許請求の範囲第72項記載の共重合体を製造する方法。

85. 遊離基重合開始剤を、単量体(A)及び(B)の合計量を基準にして0.05ないし1重量%の量にお

いて存在させる特許請求の範囲第84項記載の方法。

86. 遊離基重合開始剤がペルオキシドである特許請求の範囲第85項記載の方法。

87. ペルオキシドがジクミルペルオキシドである特許請求の範囲第85項記載の方法。

88. 熱を加えて重合の開始及び達成を促進する特許請求の範囲第85項記載の方法。

89. 重合を25℃と300℃との間の温度において行う特許請求の範囲第85項記載の方法。

90. 単量体(A)及び単量体(B)を、ほぼ等しい化学量論的量において存在させる特許請求の範囲第84項記載の方法。

91. 単量体(A)対単量体(B)のモル比が4対1と0.8対1との間である特許請求の範囲第84項記載の方法。

92. 熱硬化性樹脂と、特許請求の範囲第1項記載の熱硬化性の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル約1ないし約99重量部との混合物。

たホモポリマーを提供することにある。さらに、本発明の目的はこの様なポリアリーレンポリエーテル、組成物、ホモポリマーおよびコポリマーを製造および使用する方法を提供することにある。本発明のなおさらに目的とするところは基質およびこの様なポリアリーレンポリエーテル、ホモポリマーおよびコポリマーの複合体を提供することにある。本発明の他の目的および利点は本明細書に詳述されており、或は本明細書から当業者には明らかである。

本発明の目的および利点は、本発明の熱硬化性ポリアリーレンポリエーテル等によつて達成される。

本発明の熱硬化性、一価不飽和の有機末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルは、本発明の組成物が反応性の一価不飽和有機末端キャップ用の基を有するという点において、公知の熱可塑性ポリアリーレンポリエーテルおよび公知のシラン末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルとは最も著しく異なっている。

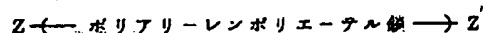
3. 発明の詳細な説明

本発明は末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルを含む熱硬化性末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル、この様な樹脂を製造および使用する方法、この様な樹脂を含有する複合体、およびこの様な樹脂から製造されたホモポリマーおよびコポリマーに関する。

熱可塑性ポリアリーレンポリエーテルは公知である。熱可塑性シラン末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルおよび熱可塑性ポリシロキサン-ポリアリーレンポリエーテルコポリマーもまた公知である。

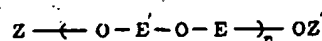
本発明の目的は新規かつ有用な部類の高性能の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル、特に末端キャップされたポリスルホンを提供することにある。本発明の他の目的はこの様なポリアリーレンポリエーテルおよびコモノマーを含有する組成物、およびそれから製造されたコポリマーを提供することにある。本発明の他の目的は、この様なポリアリーレンポリエーテルから製造され

最も広い意味で、本発明は式：



(式中、ZおよびZはそれぞれ一価の不飽和有機部分である)を有する末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルを含むものである。このポリアリーレンポリエーテル鎖は置換または非置換のものでもよい。本発明の末端キャップされた樹脂は芳香族核または芳香族化合物の残基を原子価的に一掃に結合するエーテル系酸基を有する部類の有機樹脂である。これら末端キャップされた樹脂は適宜「末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル樹脂」と呼ばれる。

本発明の範囲内にある好ましい部類の組成物は式：

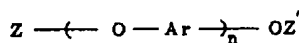


(式中、nは正数；ZおよびZは各々一価の不飽和有機部分；Eは二価フェノールの水酸基の除去後の残基；およびEは2個の活性化ハロ置換基

を有する芳香族化合物の2個の活性化ハロ基の除去後の残基である)

の熱硬化性末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルである。とおよびEで表わされる残基はすでに定義した程度を超えての置換または非置換のものでよい。これら熱硬化性樹脂はアルカリ金属フェノキッド末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルを、一価のモノハロ置換不飽和有機化合物と反応させることによつて製造することができる。好ましくは、nは2~300; および好ましくは、ZおよびZ'は各々アルキレン、アラルキレンまたはシクロアルキレン部分である。

本発明の範囲内にある他の好ましい部類の組成物は式:

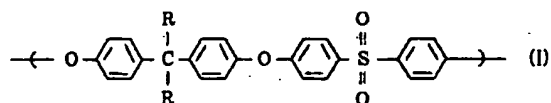


(式中、nは正数; ZおよびZ'は各々一価の不飽和有機部分; およびArは1個の —O—Ar— 基から次のその基えと同じかまたは異なつてもよく、かつ各Arが芳香族炭素原子を介して連結オキシ

形成および成型物品の製造における、かつまた優れた機械特性を有するフィルムおよび繊維製品の製造において広い実用性がある。

熱硬化可能な樹脂を、本発明の熱硬化性末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル樹脂と混合して、有用な混合物を生成させることができる。

好ましい部類の本発明の末端キャップされた熱硬化性樹脂は、熱硬化性ポリアリーレンポリエーテル樹脂が式:



(式中、Rは水素、低級アルキル、低級アリール、およびハロゲン置換低級アルキルおよび低級アリール基である。最も好ましくはRはメチルである。低級アルキル基は炭素原子数1~4個を有するものである。)

を有する繰り返し単位より構成されるポリスルホ

基に結合している二価の芳香族基である)

を有する熱硬化性末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルオリゴマーまたは樹脂である。

Arで表わされる芳香族基は置換または非置換のものでよい。これら熱硬化性樹脂は、アルカリ金属フェノキッド末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルを、一価のモノハロ置換不飽和有機化合物と反応させることによつて製造することができる。好ましくは、nは2~300; そして好ましくは、ZおよびZ'は各々アルキレン、アラルキレンまたはシクロアルキレン部分である。

ポリアリーレンポリエーテル類、特にベンゼノイド成分は、ハロゲン(例えば、塩素、臭素および弗素)、炭素原子数1~4個を有するアルキル基および炭素原子数1~4個を有するアルコキシ基などのような不活性置換基を含有してもよい。

本発明の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル樹脂は、優れた強度および強靱特性ならびに著しい熱酸化および化学安定性がある。これら樹脂はこの様な特性が必要かつ非常に望まし

いである。

ここでしばしば使用されるように、「ポリスルホホニービニル反応性樹脂」すなわち PSF-VRは、Rがメチルおよび末端キャップ用の基がアルキレン、アラルキレンまたはシクロアルキレン基である場合の上記の末端キャップされた樹脂である。他の場合、語句「ポリスルホホニービニル反応性樹脂(PSF-VR)」は、末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル樹脂について広く通配用語(簡略表示語)として使用する。

従来技術によつて、ポリスルホホニービニル反応性樹脂を硬化することができること、および種々の市販の廉価なモノマーと共重合させることができることにより、これら樹脂は重要な部類の新規熱硬化樹脂となる。特に重要なものは、任意割合で真正溶液を形成するばかりではなく、均一な明確に述べた特性のコポリマーを生成させるポリスルホホニービニル反応性ステレン結合剤系である。それは不飽和ポリエステル樹脂と同様に配合、処運および硬化して、高い使用温度、より良好な機

械および電気特性、および就中、強アルカリ性環境に対して改良された耐薬品性を与えることができる。

本発明のポリスルホン—ビニル反応性樹脂は、(1)耐腐食性マトリックス樹脂又は添加剤、(2)粉末被覆剤、(3)磁性体ワイヤ被覆材および、(4)光硬化可能な放射性塗料として、および(5)繊維強化構造複合体において特に有用である。

金属シート等上の塗膜形態をなす熱硬化ビニルベンジルオキシ末端キャップしたポリスルホンは、アセトンおよび塩化メチレンなどの塩素化炭化水素に対してより高い耐溶媒作用がある。このような塗膜はまた熱いアルカリ溶液に対して優れた抵抗性もある。

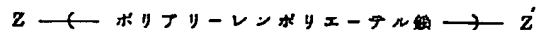
金属またはガラス基質上のアリル末端キャップされたポリスルホンの熱硬化または焼成塗膜は、熱い洗剤溶液に一たん当てられると直ちに除去または剝離可能である。この特性は、ガラス基質を保護するのに、特に本発明の熱硬化アリル末端置換ポリスルホン塗膜について熱いアルカリ溶液に

対して剝離可能な被覆応用を意味する。同様に、金属ストリップのような金属保護塗膜および下地塗膜、カン塗膜、ワイヤ磁性体塗膜およびパイプ配管塗膜もまた本発明の熱硬化アリル末端置換ポリスルホンに関する応用である。

熱硬化ビニルベンジルオキシ末端キャップされたポリスルホン(分子量10000)は、トリクロロエチレンの溶媒作用に対して著しい抵抗性があり、これはかなりの電気塗装において重要である。

本発明の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルは、本発明のサブグループ(下位群)の末端キャップされたポリスルホンと同様な利点および用途がある。

本発明は式：

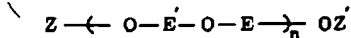


(式中、ZおよびZ'はそれぞれ一価の不飽和有機部分である)

を有する末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルのホモポリマーを含むものである。ポリ

アリーレンポリエーテル鎖は、置換または非置換のものでもよい。ホモポリマーは、本明細書に数示または説明されている任意のビニル反応性末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルから製造することができる。

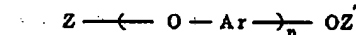
本発明の範囲内にある好ましい部類のホモポリマーは式：



(式中、nは2~300；ZおよびZ'はそれぞれ一価の不飽和有機部分；Eは二価フェノールの水酸基の除去後の残基；およびE'は2個の活性化ハロ置換基を有する芳香族化合物の2個の活性化ハロ基の除去後の残基である。EおよびE'で表わされる残基は非置換または上記した程度を超える置換のものでもよい。)

を有する末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルのホモポリマーである。

本発明の範囲内にある他の好ましい部類のコポリマーは式：



(式中、nは2~300；ZおよびZ'はそれぞれ一価の不飽和有機部分；およびArは1種の—(O—Ar)—基から次のものと同じであるか、または異なつてもよく、各Arは芳香族炭素原子を介して連結オキシ基に結合している二価の芳香族基である。Arで表わされる芳香族基は置換または非置換のものでもよい。)

を有する末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルのホモポリマーである。

所望に応じて、モノマー(Ⅱ)は、コポリマーの必要とするタイプ、硬化速度およびコスト等に応じて、1、2、3個またはそれ以上の反応性ビニル基を有することができる。

本発明はまた、本発明の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルモノマーをホモ重合することによつて、この様なホモポリマーを製造する方法を含むものである。重合は遊離ラジカル重合開始剤の存在下、好ましくは同時加熱により効果的に行なわれる。重合成法は紫外線などの化学

線照射によつて行うこともできる。

本発明はさらに、

(A) 式： $Z \leftarrow \text{ポリアリーレンポリエーテル類} \rightarrow Z$

(式中、ZおよびZ'はそれぞれ一価の不飽和有機部分であり、ポリアリーレンポリエーテル類は置換または非置換のものである。)

を有する末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルである少なくとも1種のモノマー；および

(B) 少なくとも1種の一価不飽和有機部分を有する少なくとも1種のモノマー、

よりなるコポリマーを含むものである。このコポリマーは、本明細書に教示または説明されているビニル反応性末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルの任意のものを使用して製造することができる。

本発明の範囲内にある好ましい部類のコポリマーは、モノマー(B)の一価不飽和有機部分がアルキレン、アラルキレンまたはシクロアルキレン部分

キル、

(1) アルキルが炭素原子数1~4個、アリールが炭素原子数6~10個、そして置換基がハロゲン、炭素原子数1~4個のアルキル、ニトリルおよび/または炭素原子数1~4個のアルコキシである置換アラルキル、

(2) 炭素原子数1~4個のアルキルであつて、ニトリル、ハロゲンおよび/または炭素原子数1~4個のアルコキシで置換されたもの、

(3) 炭素原子数2~12個を有し、しかもハロゲンおよび/またはニトリルで置換された置換アルキルカルボキシ、あるいは

(4) 炭素原子数2~12個を有し、しかもハロゲンおよび/またはニトリルで置換された置換アルコキシカルボニルである。

最も好ましいモノマー(B)はステレンである。

本発明はまたさらに、本発明の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルモノマー(A)と、(上記の)モノマー(B)とを共重合することによつてこのような共重合体を製造する方法を含むもの

であるコポリマーである。

好ましくは、モノマー(B)は、少なくとも1種の反応性ビニル基 $R_7R_8C=CR_9-$ 、反応性ビニリデン基 $R_7R_8C=C=C-$ 、および/または反応性ビニレン基 $-CR_{10}=CR_{11}-$ を含有している。これら式において、 R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} および R_{11} はそれぞれ

(a) 水素、

(b) 炭素原子数1~4個のアルキル、

(c) 炭素原子数1~4個のアルコキシ、

(d) 炭素原子数2~12個のアルキルカルボニル、

(e) 炭素原子数6~10個のアリール、

(f) 炭素原子数2~12個のアルコキシカルボニル、

(g) 炭素原子数6個を有して、しかも少なくとも1個のハロゲン、ニトリル、炭素原子数1~4個のアルキル、および/または炭素原子数1~4個のアルコキシで置換された、置換アリール、

(h) アルキルが炭素原子数1~4個であり、そしてアリールが炭素原子数6~10個であるアラル

キルである。重合は遊離ラジカル重合開始剤の存在下、好ましくは同時加熱により効果的に行なわれる。

重合はまた紫外線のようない化学線照射によつて効果的に行うこともできる。好ましくは、モノマー(A)およびモノマー(B)は、ほぼ等しい化学量論量存在することが、効果的には、モノマー(A)対モノマー(B)のモル比は4:1と0.8:1との間である。

図面において、第1図は或る種の被覆基質に対する塩化メチレンの溶解度曲線のグラフである。

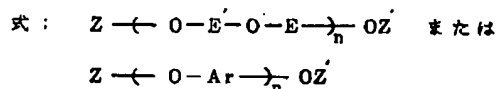
第2図は、或る別種の被覆基質に対する塩化メチレンの溶解度曲線のグラフである。

第3図は、仕込み比対換算粘度のグラフである。

第4図は、ガラス転移温度対換算粘度のグラフである。

基本的には、本発明の末端キャップした高分子量ポリアリーレンポリエーテル樹脂は、二価フェノールのアルカリ金属二塩と、ジハロベンゼノイド化合物との線状熱硬化性反応生成物であつて、しかもこの熱硬化性樹脂は一価不飽和有機化合物で末端キャップされたものである。通常、二価フ

エノールの残基およびベンゼノイド化合物の残基は、共に芳香族炭素原子を介してエーテル酸素に配位的に結合される。



(これら式中、Z、Z'、E、E'、Arおよびnは上記のものと同様)を有する組成物を製造する有利な方法は次の如くである：

すなわち、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(「ビスフェノール-A」)などのような二価フェノールを、モノクロロベンゼンおよびジメチルスルフォキシドの混合物などの溶媒に溶解させる。水酸化ナトリウムなどのアルカリ金属水酸化物、アルカリ金属水素化物、アルカリ金属硫酸化物、アルカリ金属アルコキシドまたはアルカリ金属アルキル化合物を添加し、そして共沸蒸留により縮合水を除去することによつて、該二価フェノールをそのアルカリ金属塩に転化する。2個の活性化ハロ置換基を有する芳香族化合物を、こ

のアルカリ金属塩に添加する。4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、この様な芳香族化合物の代表例である。ジハロ芳香族化合物は、化学量論的に過剰量のアルカリ金属塩となるように調整割合で使用する。ジハロ芳香族化合物およびアルカリ金属塩を反応させて、アルカリ金属塩末端基を有する線状ポリアリーレンポリエーテル鎖を形成させる。次いで、この化合物を、塩化アリルなどの適当な末端キャップ化剤と反応させて、一価不飽和有機末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルを形成し、その溶液を無水メタノールまたは無水イソプロピルアルコール中で凝固することによつて上記化合物を回収する。

使用される二価フェノールは、ヒドロキノンまたはレゾルシノールなどの単核化合物であることができ、これはアルキル、アルコキシ、またはハロ(炭化原子数1~4個のアリルと共に)などの不活性置換基で置換したものでもよい。ヒドロキノン等の場合、ジメチルアセトアミド中に K_2CO_3 を使用する方法が使用されるが、この際、モノマー

(ヒドロキノン、4,4'-ジクロロジフェニルスルホンおよび K_2CO_3)をジメチルアセトアミド(スルホンもまた有用)中へ仕込み、反応水をトルエン等との共沸により除去する。二価フェノールはまた多核フェノールであることもできる。多核フェノールの例としては、p,p'-ビスフェノール、ナフタレンジオール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタンおよび2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンなどのアルカンビスフェノール、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンなどのビスフェノールスルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルフィドなどのビスフェノールスルフィド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテルなどのビスフェノールエーテル、およびビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトンなどのビスフェノールケトンが挙げられる。好ましい二価フェノールはヒドロキノン、ビスフェノールA、p,p'-ビスフェノールおよびビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンである。

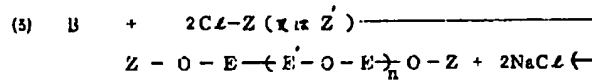
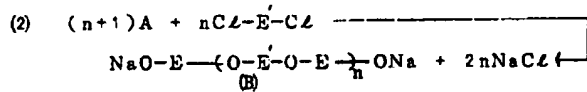
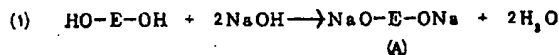
使用される第二部品の化合物は、活性化ハロ置

換基を2個有する芳香族化合物である。ハロ置換基は、触媒の不在の下で芳香族化合物がアルカリ金属フェノキシドと反応してエーテルを形成できるように活性化される。当業界で周知のように、このハロ置換基を活性化する方法は、2個のハロ基に対してオルトまたはパラ位に不活性電子求引基を有せしめることである。ハロ置換芳香族化合物は、1,2,4,5-テトラブロモベンゼン、1,2,4,5-テトラクロロベンゼン、2,4-および2,6-ジクロロベンゾニトリル、ヘキサクロロベンゼンおよび1,4-ジブロモ-2,5,5,6-テトラクロロベンゼンなどの単核化合物、または4,4'-ジクロロジフェニルスルホン、4,4'-ビス(4-クロロフェニルスルホン)ビスフェニル、4,4'-ジクロロジフェニルケトン、3,4,5,5',4',5'-ヘキサクロロビスフェニルおよび4,4'-ジブロー-3,5,5',5'-テトラクロロビスフェニルなどの多核化合物であることができる。

活性化ハロ置換基を2個含有する他の有用なかつ例示的二価フェノールおよび芳香族化合物は、

米特許第3,539,656号、第3,539,657号、第3,555,272号、第3,634,554号、第3,923,295号、および第3,764,583号の各明細書に開示されている。これらの要点は、本明細書に参考として組み入れる。

上記の組成物を製造する方法の前記大要は、以下に示す連続反応工程によって表わすことができる。この場合、HO-E-OHは二価フェノールを表わし、またCl-E-Clはジハロ芳香族化合物を表わす。



上記連続反応工程(1)、(2)および(3)において、二価フェノールは好ましくはジハロ芳香族化合物よ

先に挙げたものと同じである)を使用して行い、次いでアルカリ加水分解反応を行って、ハロ置換基をアルカリ金属フェノキシドへ転化することができる。次いで、水を共沸除去した後、生成物を反応工程(3)にかける。あるいは、「単一塩法」を用いて(例えば、英国特許第1,369,156号明細書に記載のように)、一端がハロ置換基で、かつ他端がアルカリ金属フェノキシドで終わっている(末端置換されている)ポリアリーレンポリエーテルを生成させることができる。ハロ基をアルカリ加水分解し、次いで脱水した後、生成物を上記の如く反応(3)にかけることができる。

第一工程、すなわち反応工程(1)において、二価フェノールは、対応するアルカリ金属塩へ転化する。水酸化ナトリウム、または水酸化カリウムなどのアルカリ金属水酸化物の2モルが、二価フェノール1モルあたりと反応する。ほとんど正確な化学量論を使用すべきである。この反応は融合水の共沸除去を可能にする溶媒系で行なわれる。モノクロロベンゼン(MCB)およびジメチルスルホキシ

も化学量論上過剰の量を用いる。好ましくは、ジハロ芳香族化合物の1モル当り、約1.02~約1.16モルの二価フェノールを用いる。この特性範囲内では、25℃で、かつポリアリーレンポリエーテルおよびそれから誘導される末端キャップされたポリマーの溶液100mlあたり0.2gのポリマーの濃度での両化合物のクロロホルム中の換算粘度は、通常約0.1~約0.5dl/gの範囲内にある(換算粘度はASTM-D-2857の手順により測定)。より高い、またはより低い分子量の末端キャップされたポリマーを生成させることを望むときには、この範囲外の割合もまた使用することができる場合もある。(dl/gは1gあたりのデシリットルを意味する。)

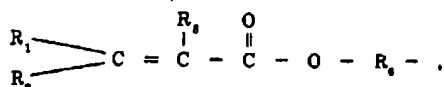
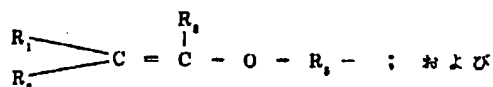
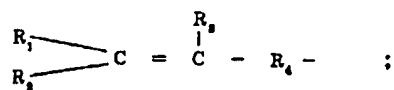
上記連続反応工程(1)、(2)および(3)は、上記組成物を生成させるのに最も好都合な方法である。しかしながら、手順の変更は当業者には容易であり、本発明によつて意図するものである。例えば、反応工程(2)は、過剰量のジハロ化合物(化学量論上の好ましい過剰割合は二価フェノールについて、

DMSO)の混合物は、この目的に対して優れている。DMSOは溶媒として、およびMCBは共沸剤として使用するものである。他の有用な溶媒としては、ジメチルアセトアミド(DMAC)、および他の有用な共沸剤としては、塩素化ベンゼン、ベンゼン、トルエンおよびキシレンがある。アルカリ金属フェノキシドを生成させる融合反応は、通常約110~約132℃の温度で、約120~約240分間行なわれる。もつと広い温度範囲を使用することができるが、上記の温度範囲が最も有利である。

融合水を共沸除去した後、ジハロ芳香族化合物を反応混合物に添加して反応工程(2)を行う。この反応は、例えば、約150℃~約170℃の高温で、約60~約120分間行う。

反応工程(2)が終了すると、アルカリ金属フェノキシド末端基を有するポリアリーレンポリエーテルが生成する。この組成物を一価不飽和有機化合物と反応させて、本発明の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル樹脂を生成させる。

一般に、一価不飽和有機部分は、次の諸式よりなる群から選択される：

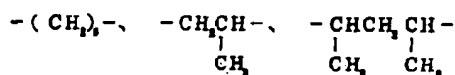


(これら式中、 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれ水素、炭素原子数1~20個の脂肪族炭化水素基、炭素原子数1~20個の脂環式炭化水素基、または芳香族基であり、および R_4 、 R_5 および R_6 はそれぞれ炭素原子数1~20個の二価アルキレン基、炭素原子数6~10個の二価アリールレン基、または炭素原子数3~8個の二価シクロアルキレン基である。)

好ましくは、 R_1 、 R_2 および R_3 はそれぞれ水素、炭

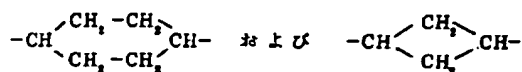
炭素原子数 1 ~ 8 個のアルキル基、アリール基、ア
ラルキル基、炭素原子数 5 ~ 8 個の脂環状基また
は 2 環状基である。好ましくは、 R_4 、 R_5 および R_6
はそれぞれ炭素原子数 1 ~ 8 個の二価アルキレン
基である。典型的な芳香族基はベンジル、フェニ
ル、およびナフテルである。典型的なアルキル基
を挙げると、メチル、エチル、2-プロピル、1-
プロピル、1-ブチル、2-メチル-1-プロ
ピル、2-ブチル、1-ペンチル、3-メチル-
1-ブチル、2-ペンチル、3-ペンチル、3-
メチル-2-ブチル、1-ヘキシル、2-メチル
-1-ブチル、2-メチル-1-ペンチル、3-
メチル-1-ペンチル、2,3-ジメチル-1-ブ
チル、3-メチル-2-ペンチル、4-メチル-
2-ペンチル、2,3-ジメチル-2-ブチル、1-
ヘブチル、2,4-ジメチル-3-ペンチル、1-
オクチル、2-オクチル、1-ドデシル、1-
オクタデシル、および 1-ヘキサデシルがある。
芳香族基の例としては、ベンジル、メチルベンジ
ル、o-, m-, および p-ジメチルベンジル、エ

テルペンジル、トリメテルペンジル、*n*-プロピルペンジルおよびイソプロピルペンジルが挙げられる。脂環状および2脂環状基の例としては、シクロブテル、シクロプロピルメチル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロペンチルメチル、シクロヘキシル、シクロヘキシルメチルおよびシクロオクチルが挙げられる。二個アルキレン基の例としては、 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-(\text{CH}_2)_n-$ 、



および $-(\text{CH}_2)_{12}-$ がある。二価アリレン基の例としては、 $-\text{C}_6\text{H}_4-(o, m \text{ および } p)-$ 、および $-\text{C}_{10}\text{H}_7-$ がある。

二価シクロアルキレン基の例としては、

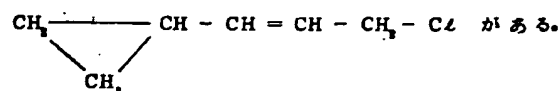
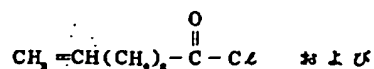


がある。

好ましいハライド末端キャップ化剤は、アリルクロライド、2-クロロエチルアクリレート、2

ークロロエチルメタクリレート、クロロメチルジ
 メチルビニルシラン、ビニルベンジルクロライド
 および 2-クロロエチルビニルエーテルである。

末端キャップ化用の有用なヘライドの例を挙げると、アリルクロライド ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$)、アリルフルオライド、アリルブロマイド、1-プロペニルクロライド ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCl}$)、1-プロペニルフルオライド、1-プロペニルブロマイド、 $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 、ビニルベンジルクロライド、ビニルベンジルフルオライド、ビニルベンジルブロマイド、3-フェニルプロピルクロライド、



熱可塑性ポリアリーレンポリエーテルは、不飽和部分を組入れることにより「架橋可能」にされる。これは塩化メチルなどの飽和剤すなわち末端キャップ化剤を、不飽和試薬で置換することによつて有利に達成される。この結果生じる樹脂は、鎖末端に不飽和基を含有する。この組成物は適当な遊離ラジカル重合開始剤の存在下で架橋可能である。これらの末端キャップされたポリスルホン組成物を硬化すると、改良された耐応力亀裂性および良好な接着性を与えることが証明された。それらはまた種々のポリマー変性目的には、特にブロックおよびグラフトコポリマーを形成する際の「硬質ブロック」として有用である。

末端キャップ化反応、すなわち反応工程(3)は、一価未置換有機化合物を、反応工程(2)によつて生成したアルカリ金属フェノキシドキャップされたポリアリーレンポリエーテル樹脂と反応させることによつて行なわれる。化学量論上の割合は、ポリアリーレンポリエーテル樹脂1モル当り未置換有機化合物2モルである。約2～10モル多化

学量論上過剰量の未置換有機化合物を用いることが好ましい。反応混合物は好ましくは実質的に無水であるべきである。反応媒体は、反応工程(1)および(2)について用いられた同一の溶媒系であるほうがよい。反応は高温、例えば、約110℃～約165℃で行なわれる。好ましい温度範囲では、反応は通常約10～約90分かかる。反応の終了は反応混合物の試料をプロモクレゾール紫色指示薬で処理することによつて検出することができる。アルカリ金属フェノキシドが反応すると、処理試料は緑色がかつた黄色になる。

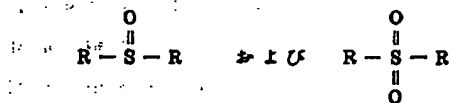
反応の終了時、反応混合物を冷却、濾過して塩類生物を除去し、次いで末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル樹脂を、樹脂用非溶媒、例えば、メタノールまたはイソプロピルアルコール中で凝固することによつて、回収することができる。好ましくは、反応混合物および樹脂を無水に保ち、以つて樹脂を固体として回収する。

式のものである：



(式中、各Rはα炭素原子の脂肪族不飽和のない一価低級炭化水素基を示し、かつ好ましくは炭素原子数約8個未満のものであり、あるいは双方が結合されている場合二価のアルキレン基を示し、vは1～2の整数である。)

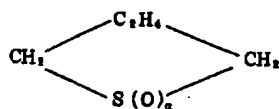
かくの如く、これら溶媒すべてにおいて、すべての酸素および2個の炭素原子は硫黄原子に直接結合している。かくして、本発明に使用するのに意図するものとしては、次式を有する様な溶媒である：



(これら式中、Rはメチル、エチル、プロピル、ブチルなどの低級アルキル、およびフェニルおよびアルキルフェニル基などのアリーニル基、ならびにR基が、チオフェンオキシドおよびジオキシドにおける如く、

二価フェノールのアルカリ金属2塩とジハロベンゼノイド化合物との実質的当モルの一工程反応は、例えば、実質的に無水条件の下で、特定の液状有機スルホキシドまたはスルホン溶媒の存在下で行なわれる。この反応には触媒は必要ではない。本発明の他の特徴は、実質的に等モル量の二価フェノールアルカリ金属2塩およびジハロベンゼノイド化合物を、共沸混合物形成剤およびスルホキシドまたはスルホン反応溶媒の約10：1ないし約1：1、好ましくは約4：1ないし約3：1の重量比での溶媒混合物と同時に接触させること、実質的に無水状態が達成されるまで反応体から水を共沸混合物形成剤との共沸混合物として除去すること、過剰の共沸混合物形成剤を除去することによつて共沸混合物形成剤対反応溶媒の比を約1：1ないし約1：10に調整すること、および該アルカリ金属2塩を、スルホキシドまたはスルホン反応溶媒の液相で、ジハロベンゼノイド化合物と反応させることを含む。

有用なスルホキシドまたはスルホン溶媒は、次



などの二価アルキレンブリッジにおけるように相互結合している基である。)

これらの溶媒の特定例を挙げると、決して網羅するものではないが、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、ジエチルスルホキシド、ジエチルスルホン、ジイソプロピルスルホン、テトラヒドロチオフェン 1,1-ジオキシド(一般にテトラメチレンスルホンまたはスルホランと呼ばれている)およびテトラヒドロチオフェン-1モノオキシドがある。ジメチルスルホキシドは、最も広範な種々さまざまな反応物質用ならびに反応結果生じるポリマー用の溶媒であるため、この反応用の溶媒として最も有用であるとわかった。ジビニルスルホンおよびスルホキシドにおいて生じるようなα-炭素原子における脂肪族不飽和は、この様な物質がこの反応の条件下で反応性でありかつ重合するので存在すべきではない。しかしながら、β-

炭素原子における不飽和、または硫黄原子からさらに移動した不飽和は許容することができ、そしてこの様な溶媒をこの反応に用いることができる。

二価フェノールのアルカリ金属塩を反応溶媒中でその場で製造することを望む場合には、二価フェノールおよびアルカリ金属水酸化物は、本質的に化学量論量で混合され、好ましくは溶媒/金属塩混合物から水含有共沸混合物を蒸留することによつて中和水すべてを除去すべく普通の手防策が講じられる。これを行うのに、ベンゼン、キシレン、ハロゲン化ベンゼンまたは他の不活性有機共沸混合物形成用有機液体を用いることが有利であった。アルカリ金属水酸化物、二価フェノールおよび少量の共沸混合物形成剤を加熱して共沸混合物を除去しながら数時間還流することは、最も望ましい。しかしながら、水を本質的にすべて除去するための任意他の技術も同等に満足なものであり得ることは明らかである。

共沸混合物形成剤のすべてをビスフェノールのアルカリ金属塩とジハロベンゼノイド化合物との

反応前に除去することは、この反応において必須でも不可欠でもない。事実、成る場合には水のすべてを共沸除去するのに必要な過剰量のこの様な物質を、残部を共溶媒、あるいはスルホンまたはスルホキシド主溶媒とともに不活性希釈剤として使用することが望ましいこともある。かくの如く、例えば、ベンゼン、ヘプタン、キシレン、トルエン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼンまたは同様の不活性液体を有利用いることができる。

共沸混合物形成剤はスルホンまたはスルホキシド主溶媒と混和性または非混和性のいずれかのものでもよい。共沸混合物形成剤が混和性でないならば、反応体中にポリマーの沈澱を生じさせないものであるべきである。ヘプタンはこの様な溶媒である。それは用いたとき、反応混合物中でただ単に不活性および非混和性のままである。共沸混合物形成剤がポリマーの沈澱を生じさせるならば、重合を開始するに先立つて反応体からほとんど完全に除去すべきである。この様な理由で、主溶媒と混和性でありかつまた重合中ポリマー用の共溶

媒として作用する共沸混合物形成剤を用いることは好ましい。クロロベンゼン、ジクロロベンゼンおよびキシレンはこの部類の共沸混合物形成剤である。好ましくは、共沸混合物形成剤は主溶媒の分解温度未満で沸騰するものであるべきであり、また工程中において完全に安定かつ不活性、特に二価フェノールのアルカリ金属塩を不活性希釈剤または共沸混合物形成剤の存在下その場で製造する場合、アルカリ金属水酸化物に対して不活性であるべきである。クロロベンゼンおよびオ-ジクロロベンゼンは不活性希釈剤として特に十分作用し、かつスルホンまたはスルホキシド溶媒の必要量を著しく低減させることができることがわかった。ちょうど50%ほどのハロゲン化ベンゼンをジメチルスルホキシドとともに使用しての共沸混合物は、例えば、形成したポリマーを溶液中に残留させ、かくして高分子量ポリマーを生成させるばかりではなく、非常に経済的な処理系および効果的な脱水操作を可能にするものである。

この方法に、任意のアルカリ金属水酸化物を用

いることができ、すなわち、二価フェノールの任意のアルカリ金属塩も一反応物質として使用することができる。カリウムおよびセシウム塩はナトリウム塩よりもかなり速く反応することがわかったが、しかしセシウム塩は高価であるため、カリウム塩が好ましい。以上示したように、アルカリ金属塩は、もちろん、2金属塩であるべきであり、すなわち両方の芳香族水酸基はこれら生成物を製造するためにケン化されている。ただ1個だけの金属塩は普通生成物の分子量を制限する。これは反応期間の終了点近辺で鎮停止剤または分子量調整剤として望ましいこともあるが、初期の反応および反応の主要部は二価フェノールのアルカリ金属2塩によるべきである。しかしながら、この化合物のアルカリ金属部分は同一または異なるアルカリ金属であつてもよい。

実質的に等モル量の二価フェノールアルカリ金属2塩（または塩へのその場転化用二価フェノール）およびジハロベンゼノイド化合物を、共沸混合物形成剤およびスルホキシドまたはスルホン反

応溶媒より、両者の組合せ重量を基準に約10:1ないし約1:1の重量比で成る溶媒混合物と、同時に接触させる。この溶媒混合物に水が存在する場合には、2種の液相を形成する普通混和性の液体間にさえ相分離が生じる。この相分離が生じる場合には、水および二価フェノールの水和アルカリ金属2塩は優先的にスルホキシドまたはスルホン反応溶媒相に溶解し、そしてジハロベンゼノイド化合物は優先的に共沸混合物形成剤相に溶解する。共沸混合物形成剤対反応溶媒の初期の比は、この点において不可欠のものである。何故なら、共沸混合物形成剤の量が一層少くなると、2種の液相は形成されず、ジハロベンゼノイド化合物の望ましくない加水分解が生じるからである。特定の比を使用するときのみ、系における水による加水分解からジハロベンゼノイド化合物を遊離する相分離が生じる。

二価フェノールの乾燥結晶性アルカリ金属塩を用いるならば、無水状態を得ることに関する問題は本質的に回避される。しかしながら、移送およ

び仕込み中塩を乾燥することおよびそれを乾燥状態に保つことは困難である。水和水を除去することによつて反応体において脱水された脱水アルカリ金属塩を用いることは一層好都合である。従つて、水は、水和アルカリ金属塩の水和水として、またはアルカリ金属2塩への二価フェノールのその場転化中に形成された中和水として、または共沸混合物形成剤または反応溶媒のいずれかに存在する水として、反応体中に存在または形成されてもよい。その場転化中、まず、水和塩が形成され、次いでこれは水の除去により脱水される。

2種の液相が形成される場合、通常、共沸混合物形成剤の沸点付近で、実質的にすべての水が除去されるまで混合物を還流することによつて系中の水をできるだけ速く除去することが重要である。水の除去中、脱水アルカリ金属2塩は、還流温度で反応溶媒に不溶であるので、沈澱する。すべての水が除去されたということは、通常、これ以上沈澱形成が全くないこと、これ以上共沸混合物形成が全くないこと、および混和性液体を使用した

場合、一液相が形成することによつて示される。水を除去した後、共沸混合物形成剤対スルホキシドまたはスルホン反応溶媒の比が約1:1ないし1:10になるまで、過剰の共沸混合物形成剤を蒸留により除去する。共沸混合物形成剤の量がこれらの比範囲内まで低減したときのみ、意図のある重合が生じる。

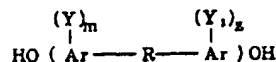
これらアルカリ金属塩の二価フェノールの残基は狭義には不可欠のものではない。例えば、それはヒドロキノンおよびレゾシノールから生じるときの単核フェニレン基であることができ、あるいは2または多核残基であつてもよい。同様に、残基は、ハロゲン、アルキル、アルコキシおよび同様の不活性置換基などの他の不活性核置換基で置換してもよい。

実施の観点から、ポリマーの分子量についての限度は、二価フェノールまたはそのアルカリ金属誘導体が強い電子求引基を含有する場合に予想することができる。この場合、より低い分子量のポリマーまたは非実用的な遅い反応速度になること

がある。故に、二価のフェノールは、弱酸性2核フェノール、例えば、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)2-フェニルエタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、または各芳香族環に1または2個の塩素を含有する塩素化誘導体のようなジヒドロキシフェニルアルカンまたはその置換ハロゲン化誘導体であるべきである。これらハロゲン化ビスフェノール系アルカンは、非ハロゲン化ビスフェノール類よりも一層酸性であり、よつてこの工種において反応性がより遅いので、これらポリマーに対しての価値ある耐熱性を与えるものである。適宜「ビスフェノール」とも呼ばれる他の物質もまた非常に価値がありかつ好ましい。これらの物質は、対称または非対称連結基として、例えば、エーテル酸素(—O—)、カルボニル(—C=O—)、スルフィド(—S—)、スルホン(—SO₂—)、または炭化水素残基を有し、この場合例えば、アセトフェノンのビスフェノール、ベン

ゾフェノンのビスフェノール、ビニルシクロヘキセンのビスフェノール、α-ピネンのビスフェノールおよびヒドロキシフェニル基が有機連結基の同一または異なる炭素原子に結合している同様のビスフェノールなどのような2個のフェノール系核が残基の同一または異なる炭素原子に結合しているビスフェノールである。

この様な2核フェノールは次式の構造を有することが特徴であると言ひ得る：



式中、Arは芳香族基、好ましくはフェニレン基であり、YおよびY₁は同一または異なる不活性置換基であつてもよく、炭素原子数1~4個のアルキル基、ハロゲン原子すなわち弗素、塩素、臭素または灰素、または炭素原子数1~4個のアルコキシ基であり、mおよびnは0~4の値を有する整数、およびRはジヒドロキシフェニルにおける如き芳香族炭素原子間の結合を表わすものであり、あるいは、例えば、—C=O—、—O—、—S—、

—S—S—、—SO₂—としての無機基を含む二価の基、およびアルキレン、アルキリデン、環状脂肪族基、またはハロゲン、アルキル、アリール、或は置換アルキレン、アルキリデンおよび環状脂肪族基などの二価有機炭素水素基、ならびにアルカリ環式、アルカリレンおよび芳香族基および両Ar基に結合した環である。

特定の置換二価多核フェノール類の例を挙げると、数ある中で2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,4'-ジヒドロキシフェニルメタン、ビス(2-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-2,6-ジメチル-1-3-メトキシフェニル)メタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシ-2-クロロフェニル)エタン、1,1-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、1,3-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(3-フェニル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、

2,2-ビス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(2-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシナフテル)プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、3,3-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘプタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンなどの置換ビス(ヒドロキシフェニル)アルカン；ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、2,4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、5'-クロロ-2,4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、5'-クロロ-4,4'-ジヒドロキシフェニルスルホンなどの置換ジ(ヒドロキシフェニル)スルホン；およびビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、4,3'-、4,2'-、2,2'-および2,3'-ジヒドロキシフェニルエーテル、

4,4'-ジヒドロキシ-2,6-ジメチルジフェニルエーテル、ビス-(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)エーテル、ビス-(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)エーテル、ビス-(4-ヒドロキシ-3-クロロフェニル)エーテル、ビス-(4-ヒドロキシ-3-フルオロフェニル)エーテル、ビス-(4-ヒドロキシ-3-ブromoフェニル)エーテル、ビス-(4-ヒドロキシナフチル)エーテル、ビス-(4-ヒドロキシ-3-クロロナフチル)エーテル、4,4'-ジヒドロキシ-3,6-ジメチルジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシ-2,5-ジエチルジフェニルエーテルなどの置換ジ(ヒドロキシフェニル)エーテルがある。

本発明において、2種またはそれ以上の異なる二価フェノール類の混合物を使用することができる。かくの如く、本明細書において、ポリマー構造中の-E-または-B-は実際には同一または異なる芳香族残基であつてもよい。本明細書で使用するEまたはBは、「二価フェノールの残基」で

あり得る。弗素および塩素置換ベンゼノイド反応物質が好ましく、速い反応性のためには、弗素化合物、および炭酸であるためには塩素化合物が好ましい。弗素置換ベンゼノイド化合物は、特に、痕跡量の水が重合反応系に存在するときは、最も好ましいものである。しかしながら、この水含有量は、約1%未満、好ましくは、最良結果のために0.5%未満に維持すべきである。

これら化合物中の活性化基としては、任意の電子求引基を用いることができる。電子求引基はもちろん反応に対して不活性であるべきであるが、しかしその他、その構造は問わない。4,4'-ジクロロジフェニルスルホンおよび4,4'-ジフルオロジフェニルスルホンにおけるように2個のハロゲン置換ベンゼノイド核を結合しているスルホン基($\text{--}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{S--}$)などの強活性化基は好ましいが、しかしこの様な他の強求引基もまた使用することができる。一層強力な電子求引基は、最も速い反応を与えるので、好ましい。環がハロゲンと同じベンゼノイド核に電子供与基を全く含有しないことが

であると定義する場合、もちろん、2個の芳香族水酸基の除去後の二価フェノールの残基を示すものである。かくの如く、容易にわかるように、これらポリアリーレンポリエーテルは二価フェノールの残基および芳香族エーテル酸素原子を介して結合したベンゼノイド化合物の残基のくり返し基を含有している。

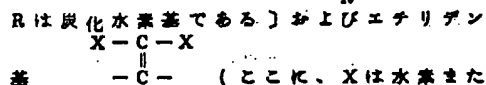
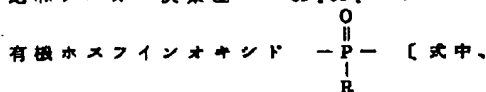
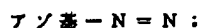
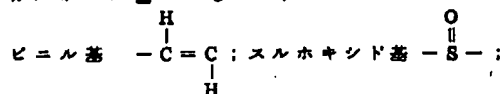
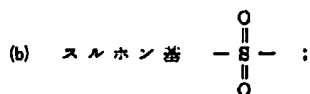
本発明において、任意のジハロベンゼノイド化合物またはジハロベンゼノイド化合物類の混合物を使用することができ、この化合物はハロゲン基に対してオルトおよびパラ位の少なくとも一方の位置に電子求引基を有するベンゼン環に結合した2個のハロゲンを有している。ジハロベンゼノイド化合物は2個のハロゲンが同一のベンゼノイド環に結合している単核、または2個のハロゲンが異なるベンゼノイド環に結合している多環のいずれかであつてもよいが、但し、この場合活性化電子求引基はベンゼノイド核のオルトまたはパラ位にあることとする。ハロゲンのうちの任意のものがベンゼノイド化合物の反応性ハロゲン置換基で、

さらに好ましいが、しかしながら、核または化合物の残基に他の基が存在することは許容することができる。好ましくは、ベンゼノイド核における置換基のすべては水素(電子求引性ゼロ)、または正のシグマ値[J. F. Bunnett, Chem. Rev. 49, 273 (1951), および Quart. Rev., 12, 1 (1958)に記載されている]を有する他の基のいずれかである。ジハロベンゼノイド化合物の電子求引基は、高いシグマ値、すなわち約+0.7より高い値を有するものによつて示されるような、芳香族基の共鳴によるか、あるいはパーフルオ化合物におけるような誘導および同様の電子ヒゲ("sinks")によつて、作用することができる。好ましくは、活性化基は高いシグマ値、好ましくは1.0より高い値を有すべきであるけれども、反応を促進するのに十分な活性は0.7より高いシグマ値を有する活性化基における証である。しかしこの様な低い力の電子求引基では、反応速度が若干低いかも知れない。

活性化基は基本的に次の2種のタイプのいずれ

かであることができる：

(a) ニトロ基、フェニルスルホン、またはアルキルスルホン、シアノ、トリフルオロメチル、ニトロソ、およびピリジンにおけるようなヘテロ置換などの、同一環の1個またはそれ以上のハロゲンを活性化する一箇の基；または



189℃で分解する。従つて、この溶媒を用いるときは、この様な問題を回避すべく、この温度より低い反応温度を保つことが望ましい。

反応温度は、系において圧力の使用により、溶媒または溶媒混合物の正常の沸点より高くさへも効果的に上げることができる。しかしながら、本明細書で意図する最も実用的な反応については、大気圧が極めて適切であるが、所望に応じて、1000 psig またはそれ以上のような高い圧力も使用することができる。

ポリマーの分子量は、樹脂の所望の換算粘度が確保されるとき、あるいは重合反応体の上記の粘度が達成される所望の分子量を示すのに十分高いとき、反応混合物に沈殿用溶媒を添加することによつて、この工程において容易に調節することができる。アルキルハライドまたは他の適当な共反応剤などの単官能性鎖停止剤を添加することによつて収束しつつあるポリマー鎖を終結することもまた可能である。

末端キャップされた樹脂の分子量は、上記溶媒

はハロゲンであつてもよく、あるいはジフルオロベンゾキノン、1,4-、1,5- または 1,8-ジフルオロアントラキノンについてのように同一環のハロゲンを活性化することができるものである)などの、2種の異なる環におけるハロゲンの置換を活性化することができる二箇の基。

ハロベンゼノイド化合物の反応性ハロゲン基の各々に蓄積したシグマ作用が少なくとも約+0.7である場合には、約+0.7未満のシグマ値を有する電子求引基を含む複数の電子求引基を所望に応じて用いることができる。所望に応じて、ポリマーは、各々この構造を有し、かつ異なる電子求引基を有してもよい2種またはそれ以上のジハロベンゼノイド化合物の混合物により製造してもよい。

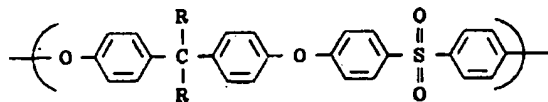
本明細書で使用の表現EまたはE'は、「ベンゼノイド化合物の残基」である規定する場合、ベンゼノイド核におけるハロゲン原子の除去後の化合物の芳香族すなわちベンゼノイド残基を示すものである。

ジメチルスルホキシドはその沸点すなわち約

における換算粘度で示される。樹脂溶液の粘度は、樹脂鎖の重量平均分子サイズとの直接関係を有し、重合度の特徴づけるために使用することができる。本明細書で使用の換算粘度値は、任意絶対的な意味におけるよりもむしろ互いに対比してのみ意義があり、このため、他のポリエーテル/溶媒系はこれら樹脂の相対的分子量を示すものとして用いることができる。クロロホルム以外の溶媒を用いるときは、必要とする平均分子サイズの関係は、たとえ択一系の換算粘度値が異なっているとしても、本明細書で規定した換算粘度値を参照することによつて容易に定めることができる。

その場(転化)方法において、好ましい溶媒はジメチルアセトアミドであり；その方法では K_2CO_3 が使用される。

本発明の好ましい部類の末端キャップされた熱硬化性樹脂は、熱硬化性ポリアリーレンポリエーテル樹脂が次式を有するくり返し単位で構成されるポリスルホンである：



式中、Rは水素、低級アルキル、低級アリアルおよびハロゲン置低級アルキルおよび低級アリアル基である。最も好ましくは、Rはメチルである。低級アルキル基は炭素原子数1～4個を有するものである。

本明細書で使用する場合、ポリスルホンービニル反応性樹脂すなわちPSF-VRは、Rがメチル、および末端キャップ化基がアルキレン、アラルキレンまたはシクロアルキレン基である場合の前記末端キャップされた樹脂である。

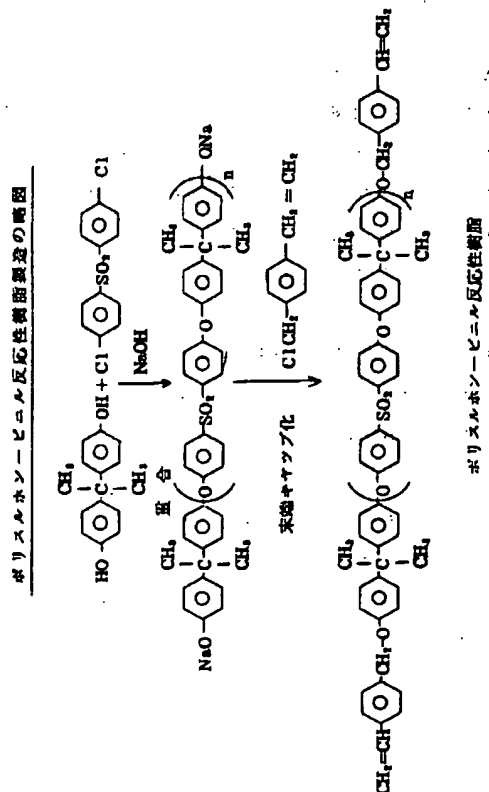
また、本明細書で使用する場合、(従来技術の)ポリスルホンーシラン反応性樹脂すなわちPSF-SRはビスフェノール-Aおよびジハロジフエニルスルホンから製造されたシラン末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルポリマーを示すものである。(米国特許第4,093,600号および

第4,183,874号の各明細書を参照せよ。)

硬化したポリスルホンービニル反応性樹脂は、その熱硬化性のため、著しく改良した環境応力耐亀裂性および熱可塑性ポリスルホンよりも高温で良好な寸法安定性を示す。

ポリスルホンービニル反応性樹脂は2段工程すなわち重合、次いで末端キャップ化によつて製造される。重合工程では、アルカリ金属水酸化物、アルカリ金属酸化物および/または水酸化アンモニウム存在下でビスフェノールAおよびジハロジフエニルスルホンを重合する。所望のナトリウムフェネート末端置換オリゴマーを生成させるためには、重合中不足量のスルホンモノマーを使用する。スルホンモノマー/ビスフェノールAの仕込み比を変えることによつて、広範囲の分子量のポリスルホンービニル反応性樹脂を製造することができる。

本発明の製造工程の連続反応は、以下略図に示すが、この場合、末端キャップ化剤はビニルベンジクロライドである。



重合工程において、好ましいアルカリ金属水酸化物は水酸化ナトリウムである。有用なアルカリ金属水酸化物としては、水酸化リチウム、水酸化カリウム、水酸化ルビジウムおよび水酸化セシウムがある。有用なアルカリ金属酸化物としては、酸化ナトリウム、酸化リチウム、酸化カリウム、酸化ルビジウム、および酸化セシウムがある。重合工程において、水酸化ナトリウムの代わりに、水酸化アンモニウムもまた有用である。

重合工程は、ジメチルスルホキシド(DMSO)およびモノクロロベンゼン(MCB)よりなる混合溶媒中、好ましくは163°と165℃との間の温度で行うが、しかしジメチルアセトアミド(DMAO)などの任意他の適当な溶媒もまた用いることができる。任意適当な重合温度(例えば、120°～185℃)も使用することができる。標準ポリスルホンの製造中普通認められる諸予防策は、上質の生成物を達成すべくことは同様に重要である。特に重要なのは、仕上げ済みのポリスルホンービニル反応性樹脂の、分子量およびそ

の組成について予期した効果に加えて、この樹脂の「色」および「安定性」の両方に影響する腐食剤の仕込みである。

有用な極性溶媒としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、アミルアルコール、イソプロピルアルコール、第2級-ブチルアルコール、イソブチルアルコールおよび4-メチル2-ペンタノールなどのアルコール；エチルエーテル、ジエチルセロソルプおよびブチルエーテルなどのエーテル；ベンズアルデヒドおよびフルフラルなどのアルデヒド；およびN, N-ジメチルホルムアミド、アセトアミドおよびブチルアミドなどのアミドがある。

末端キャップ化するなら末端置換工程では、ポリスルホンのアルカリオキシ（例えば、NaO-）末端基を、末端または末端近くの不飽和基を有するハロ有機化合物と反応させる。

末端キャップ化または末端置換用に使用する化合物は、ハロゲン化不飽和化合物である。この末端キャップ化剤は一般式： XZ （式中、Xはハロ

ゲン、好ましくは塩素、およびZは不飽和有機基である）で表わされる。更に詳しくは、Zは通常アルキレン、アラキレンまたはシクロアルキレン部分（ハロゲンに結合）を有する反応性不飽和基である。ほとんどのハロフェニル化合物は特定の反応性を有する。

好ましい末端キャップ化剤の例としては、アリルクロライド、2-クロロエチルアクリレート、2-クロロエチルメタクリレート、クロロメチルジメチルビニルシラン、ビニルベンジルクロライドおよび2-クロロエチルビニルエーテルがある。

ハロ有機化合物はアルキルハロゲンと同様にアルカリオキシ末端基と反応する。末端キャップ化は好ましくは115°～120℃の温度で行うけれども、163°～165℃である好ましい重合温度で末端キャップ化を行つたときでさえ、有害な影響は通常全く見られなかつた。163℃～165℃の温度では反応速度が非常に大きいため、必要とする反応時間は徹底的に短縮される。明らかに、より完全な反応は、また、より低い粘度に

基因して高温レベルで生じる。末端キャップ化工程においては、任意適当な温度を使用することができる。

末端キャップ化段階中の好ましい無水状態は、ハロ有機化合物のかなり良好な加水分解安定性に関連させて採便するものであり、それによつてポリスルホン-ビニル反応性樹脂の早期ゲル化は、普通、反応器において問題ではない。末端キャップ化工程が終了すると、反応混合物は中性であるべきであり、これは乾燥モノクロロベンゼン（または他の適当な溶媒）で容易に希釈し、そして困難なくして伊過することができる。しかしながら、残基アルカリ度の存在は、仕込まれた末端キャップ化剤の不足または反応の不完全から生じることがあり、ポリマー溶液が大気中湿分および/または湿潤希釈剤にさらされると、次の伊過中に問題を生起させることがある。このため、上記の事情が存在または疑われるときは、生成物を敏速に回収することが推奨される。

ポリスルホン-ビニル反応性樹脂の好ましい

（平均）分子量は5,000と15,000との間であるが、より高いおよびより低い分子量も本発明の範囲内のものである。ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は、サイズがオリゴマーからポリマーまでに及ぶことができる。ポリスルホン-ビニル反応性樹脂の平均分子量はNMR技術によつて測定することができる。

ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は、任意適当な方法によつて反応混合物から分離するなり回収することができるが、しかし凝結（凝固）方法および溶融回収法が好ましい。凝結による回収は普通イソプロパノール（またはメタノール）中で行なわれる。溶融回収生成法は、ポリマー溶液を、濃縮器、脱揮発器およびマーシャルミルよりなる回収システム中へ送ることによつて溶媒を除去することを含むものである。

ポリスルホン-シラン反応性樹脂は、本発明の範囲外のものであり、それらは本発明で比較目的で頻繁に使用されている。ポリスルホン-シラン反応性樹脂は、3-クロロプロピルトリメトキシ

シランなどのシラン基との反応により末端キャップ化すること以外は、本発明のポリスルホン-ビニル反応性樹脂と構造上非常に類似している。製造工程は2種のタイプの末端キャップされたポリスルホンに関しては非常に類似している。ポリスルホン-シラン反応性樹脂は、オリゴマーの合成においてモノマー供給比を変えることによつて広い範囲の分子量のものを製造した。ポリスルホン-シラン反応性樹脂は、それらのガラス転移温度未満で塊形態の優れた加水分解安定性がある。これら樹脂は早期ゲル化なしに水に懸濁させることとできる。架橋はガラス転移温度より高い温度で容易に生じ、そして硬化速度はシリルアルコール末端期の予備加水分解によつて、または触媒の使用によつて、さらに上昇させることができる。架橋されたポリスルホン-シラン反応性樹脂は、標準ポリスルホンに匹敵する機械および電気特性がある。硬化したポリスルホン-シラン反応性樹脂は、熱可塑性ポリスルホン樹脂よりも高い使用温度限度を可能にすることがあり、そして耐溶媒

ルが好ましい。

各末端基につき3個の反応性部位を有するポリスルホン-シラン反応性樹脂と異なり、表Iに示したポリスルホン-ビニル反応性樹脂のすべての末端基は単官能性である。この差異は、所望の硬化可能な生成物、すなわち完全に末端キャップされた樹脂を生成させるために諸反応剤を正確な化学量論量で維持することが必要である。ビスフェノールAが過剰量であるか、あるいはカ性(NaOH)仕込み量が不足しているかのいずれかの場合、末端キャップ化効率は一層低い結果となる。

2-クロロエチルメタクリレート(アクリレート)を用いる場合には、末端キャップ化工程中に脱塩化水素化が発生する可能性がある。通常、過剰量の末端キャップ化剤を添加して、副反応に因る任意潜在的な損失を相殺する。

ポリスルホン-ビニル反応性樹脂の分子量は、供給体(原料)中のモノマーの化学量論を調節することによつて調整される。分子量の尺度(目安)として換算粘度(R.V.)を使用して、原料にお

性(環境応力耐亀裂性)においてこの様な熱可塑性ポリスルホンよりも大きな改良が見られる。また、シラン末端基に因り、多くの無機および金属表面に対する内在結合能力がある。

下記の表IV中のポリスルホン-ビニル樹脂については、末端キャップ化工程中、反応性末端基の重合が熱的に開始したという何らの形跡もなかった。しかし、好ましくは、末端キャップ化工程中、反応温度を125℃未満に保ち、および系を正の窒素圧下に終始保つ。

湿気感応末端基の不在に因り、ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は、通常、製造中ポリスルホン-シラン反応性樹脂よりも取扱いが容易である。末端キャップ化反応が一担終了したら、ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は水または湿潤溶媒にさらしても何ら影響されることはない。しかしながら、唯一の例外は、湿分によつて容易に加水分解するメタクリロキシまたはアクリロキシ末端基を有するポリスルホン-ビニル反応性樹脂である。このため、この様な樹脂のクロロアルキルエス

にて使用のスルホンビスフェノール-Aのモル比は、第3図中の一連のビニルベンジロキシ末端キャップ化用ポリスルホン-ビニル反応性樹脂の換算粘度値に対してプロットしてある。他のポリスルホン-ビニル反応性樹脂(第3図に示していないもの)は、だいたい同じ関係に従う。

ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は、末端基以外は、ポリスルホン-シラン反応性樹脂と組成的に同じである。その結果、これら2種の樹脂の物理的特性は、たとえこれら樹脂が2種のはつきり異なる機械によつて硬化するとしても、極めて類似している。これら2種の樹脂の特性の比較を以下の表Iに示す。

表 I

PSPF-VR樹脂とPSPF-SR樹脂との比較

特 性	PSPF-VR ^(a)	PSPF-SR ^(b)
外 観	白色毛羽	同
溶解性	塩素化炭化水素、THF、 ジオキサン、DMSO、DMF 等に可溶	同
T _g (未硬化)	M _n の増大とともに上昇	同
T _g (硬化)	標準ポリスルホンと同等	同
熱安定性	T _g ^(c) より高い温度で次第に 進行	同
加水分解安定性	バルクまたは溶液のいずれ かで良好	バルクで良好
硬化反応	付加重合	縮重合
硬化方法	パーオキシド照射 (UV電子線等)	熱および湿分
反応中に放出 された副生物	な し ^(d)	メタノール および水
吸着能力	な し	優 秀

ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は、通常の条件下では加水分解を受けない。従つて、それらはポリスルホン-シラン反応性樹脂よりも水またはアルカリ性汚染物に対して耐性がある。

ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は、常温で優れた安定性を示す点においてポリスルホン-シラン反応性樹脂とともに共通の独特な特徴がある。この現象は末端基の変動性を厳しく制限するポリスルホン主鎖(幹)の高いガラス転移温度に起因していた。しかしながら、ポリスルホン-ビニル反応性樹脂の硬化は、通常遊離ラジカル重合開始剤の存在下でポリスルホンのガラス転移温度より高く加熱することによつて、行なわれる。

好ましい遊離ラジカル重合開始剤は、パーオキシドであり、好ましいパーオキシドはジクミルパーオキシドである。有用なパーオキシドの例を挙げると、ジ-1-ブチルパーオキシド、ラウリルパーオキシド、デカニルパーオキシド、2-メチル-ペンタノニルパーオキシド、アセチルパーオキシド、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-

注:

(a) ポリスルホン-ビニル反応性

(b) ポリスルホン-シラン反応性

(c) 末端基の反応性により決まる。

(d) パーオキシド(使用されるならば)からの分解生成物を含めない。

ポリスルホン-ビニル反応性樹脂の熱安定性は、明らかに末端基の性質によつてかなり影響される。メタクリロキシエトキシ基で末端キヤップされた樹脂は、高温でのくり返し熱的乱用によつても熱可塑性保持することがわかつたが、ビニルベンジロキシ末端基を有するものは同様の条件下で進行する。この作用差異は、メタクリレートは重合開始剤の不存在下でかなり(熱的に)安定であることが知られているが、ステレンモノマーは熱的開始重合を受けるといふ事実に一貫している(W. R. Sorenson および T. W. Campbell 著の「Preparative Methods of Polymer Chemistry」、第2版、Interscience (1968)、210および253頁、を参照せよ。)。

ブチルパーオキシ-ヘキサノ-2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(1-ブチルパーオキシ)-ヘキサノ-3などのジアルキルパーオキシド; ベンジイルパーオキシドなどのジアリールパーオキシド; ジクミルパーオキシドなどのアルカリールパーオキシド; アセチルシクロヘキサニルパーオキシドおよびアセチル-sec-ヘプチルスルホニルパーオキシドなどのスルホニルパーオキシド; 1-ブチルパーベンゾエート、1-ブチルパーオキシネオデカノエート、1-ブチルパーオキシピペレート、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス(2-エチルヘキサノイルパーオキシ)-ヘキサノ-2-エチルヘキサノエート、1-ブチルパーオキシイソブチレート、1-ブチルパーオキシマレイン酸、00-1-ブチル0-イソプロピルモノパーオキシカーボネート、2, 5-ジメチル-2, 5-ビス-(ベンジイルパーオキシ)-ヘキサノ-2, 5-ビス(1-ブチルパーアセテート、およびジ

1-ブチルジパーオキシフタレートなどのパーエステル；ジ（イソプロピル）パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ（sec-ブチル）パーオキシジカーボネート、ジ（2-エチルヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジシクロヘキシルパーオキシジカーボネート、およびジベンジルパーオキシジカーボネートなどのパーオキシジカーボネートがある。また、ビニルトリス（1-ブチルパーオキシ）シランなどの有機金属パーオキシド；1-ブチルヒドロパーオキシド、クミルヒドロパーオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシドおよび2, 5-ジヒドロパーオキシ-2, 5-ジメチルヘキサランなどのヒドロパーオキシドおよび2, 2'-アゾビス（イソブチロニトリル）および2, 2'-アゾビス（2, 4-ジメチルバレロニトリル）などのアゾ化合物も挙げる事ができる。

ポリスルホン-ビニル反応性樹脂の反応性は、用いた末端基の種類に応じて大きく変わる。アロ

キシまたはビニルエーテルエトキシ末端基を有するものは、かろうじて反応し、メタクリロキシエトキシまたはアクリロキシエトキシいずれかの末端基で終結置換したものは、反応性であるが、しかし通常、重合開始剤の存在が必要であり、またビニルベンジロキシ末端基を有するものは熱的開始により反応する。

精製（純粋な）ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は、反応性ビニルベンジロキシ末端基を有してさえ、高い架橋密度に達するのにポリスルホンのガラス転移温度より高い温度で長時間の加熱を必要とする。硬化速度はパーオキシドの添加により促進することができる。しかしながら、この手法はこれら樹脂にとつて必要な高い工程温度に耐える適当なパーオキシドがないのでしばしば妨げられる。常温では、精製ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は、制限された分子の流動性に因り、電子線または紫外線いずれかの照射によつて硬化不可能である。

ポリスルホン-ビニル反応性（PSP-VN）

樹脂の硬化作用における、重要な発見は、これら樹脂が全組成範囲にわたつてステレンモノマーで可溶であるという点、および生成したポリマー/モノマー結合剤系が重合して真のコポリマーを生成させるといふ点である。このコポリマーは、ポリスルホン-ビニル反応性樹脂とステレンとの原料比および重合方法に応じて、熱硬化または熱可塑化いずれかのものである。塊重合では、通常架橋生成物が生じる一方、ポリスルホン-ビニル反応性物質の低い濃度での溶液重合では、しばしば可溶性コポリマーが生成する。ポリスルホン-ビニル反応性樹脂/ステレン結合剤系は、パーオキシドで硬化可能であるだけでなく、光感応剤の存在下で電子線または紫外線照射にさらすことによつても硬化することができる。後者の場合、ステレンはまた常温で必要な流動性を与えるべくポリスルホン-ビニル反応性樹脂用の希釈剤としても作用する。

ステレン以外に、ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は、種々の他のモノマーと混合および硬化

して、広い範囲の熱的および機械的特性を有するコポリマーを生成させることができる。この手法では、種々のポリマー変性目的でポリスルホン-ビニル反応性樹脂の使用が可能となるだけでなく、より安価なモノマーと化合させることにより樹脂のコストを低減させる魅力的な方法もまた得られる。モノマーおよびそれらの荷重の選択により、異なる最終用途のコスト/性能要件を満たすべく調製物を注文製造することはしばしば便利である。上記の目的に適する市販のコモノマーとしては、ステレン、 α -メチルスチレン、ジビニルベンゼン、アクリレート、メタクリレート、アクリロニトリル、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリアリルシアセレート、 α -メタクリロイルプロピルトリメトキシシランおよびジアセトンアクリルアミドがある。種々の初期分子量のポリスルホン-ビニル反応性樹脂を用いることによつて、いろいろな架橋密度ならびにポリスルホンブロック長さを有するポリスルホン-ビニル反応性樹脂/モノ

マー結合剤系を製造することができる。

モノマーをポリスルホン-ビニル反応性樹脂と併せて使用すると、多くの利点が得られる：すなわち、(a)配合物は従来方法によつて硬化可能になる；(b)特性の変性はモノマーの広範囲の選択により可能となる；および(c)いろいろな最終用途範囲についてのコスト/性能要件を満たすにあたり融通性が認められる。架橋により、ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は、正規のポリスルホンよりも環境応力-耐亀裂性の著しい改良を示し、これはポリスルホン-シラン反応性樹脂のものと同様である。改良程度は、硬化物質の架橋密度の増大と通常平行する。

各ポリスルホン-ビニル反応性分子中に2種の官能基が存在するため、重合は通常網状構造の形成を導びく。しかしながら、所定の環境下でポリスルホン-ビニル反応性樹脂はその熱可塑性を保持しながら他のモノマーにより伸ばすことができる。これら熱可塑性樹脂は、通き通つたまたはわずかに曇つたブランクに圧縮成型することができ

ポリスルホンは、特に強アルカリ性環境において非常に耐薬品性がある。この性質により、ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は耐腐食性複合材料を製造するための好適なマトリックスとなし得る。ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は、ポリスルホンの特性のほとんどを保持しながら、塗料の施用に非常に望ましい多くの附加的特徴を示す。これら樹脂は、オリゴマー性質のため、ポリスルホン可溶溶媒への高い溶解度、低い融点および良好なメルトフロー特性を特徴としており、よつて、これら樹脂は種々な製造法、特に溶融および粉末塗装技術に適している。ポリスルホン-ビニル反応性樹脂の反応性末端基は、加熱、パーオキシド、紫外線、電子線照射または他の適当なエネルギー源のいずれかにより硬化を可能にする。一旦硬化すると、塗料は優れた耐溶媒性、耐薬品性および耐熱性を有する透明な硬質の韧性熱硬化体に変化する。シラン末端キャップされた対比物に対比して、ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は固有の結合能力が欠けている。しかしながら、良好な接着

それは通常もろくかつポリステレンに類似している。

例えば不飽和シランまたはシリルパーオキシド接着促進剤または適当な活性モノマーにより変性することによつて達成することができる。ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は磁性体ワイヤ塗料、光硬化可能な塗料および粉末塗料を含む種々の塗料加工用のものであることができる。

ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は、それらの反応性末端基に因り、もとのポリスルホンよりも改良した特性を得るべく変性することができる。これは下記の表VI~Xに示されるポリスルホン-ビニル反応性モノマー結合剤系の広いスペクトルによつて例証される。ポリスルホン-ビニル反応性樹脂の熱可塑性変性は、例えば、ポリスルホンと安価なポリステレンとの間の相溶性を喪失するのに有用である。

ポリスルホン-ビニル反応性樹脂はまた、所定の望ましいポリスルホン特性を与えるべく他の(反応性)ポリマー用の変性剤としても有用である。その結果生じた組成物はコポリマーまたは相互交差ポリマー網状体(IPN)のいずれかである

ことができる。さらに、ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は光硬化性印刷版を製造するために、および膜を製造するために使用して機械的硬さおよび耐薬品性の利点を得ることができ、膜の多孔性は硬化中溶媒浸出によつて容易に成長させることができる。

本発明のポリスルホン-ビニル反応性樹脂/モノマー結合剤系は、しばしばポリスルホン-ビニル反応性樹脂の反応性末端基から適当なモノマーにより鎖伸長により製造された架橋コポリマーである。従つて、ポリスルホン-ビニル反応性樹脂/モノマー結合剤系は熱硬化体のように取扱うべきである。この挙動は疑いもなくその溶融加工性を制限するが、しかしそれはまた熱硬化体であるいくつかの有用な特性を与える。モノマーの有効な広いスペクトルのために、この様な系の調製はかなり自由となる。ステレン、アクリロニトリルおよびジビニルベンゼンは、この目的には好ましいモノマーの範囲内のものである。

ビニルベンジルクロライドは、その市場入手性、

魅力的な経済性および良好な反応性のため、好ましい末端キャップ化用化合物である。この試案の欠点は、ビニルベンジルオキサン末端基を有するポリスルホン-ビニル反応性樹脂が熱的開始重合を受け易いという点である。これにより、標準ポリスルホンについて用いられる溶融回収法が複雑化するとともに、溶融製造中の操作度合が制限されることになる。この難点は適当な抑制剤の添加により解消可能である。

分子量5,000のヒドロキレン末端化ポリスルホンオリゴマーをビニルベンジルクロライドで末端キャップ化することにより、優れた耐溶媒性を有する熱硬化性組成物が得られる。200 psi では、この物質はアセトン、トルエンおよびトリクロロエチレンに25分間さらした後破壊しなかつた。圧縮成型ブランク(金属板)はもろかつたけれど、硬化高速度および良好な流動性により、この物質は塗料施工(例えば、粉末塗料)に重要なものとなる。

熱硬化性ポリスルホン-ビニル反応性樹脂および

これらの数種のエポキシ樹脂との混合物の特性を以下の表Aに挙げる：分子量5,000のポリスルホン-ビニル反応性樹脂/エポキシ系は優れた流動特性、耐溶媒性、高いガラス転移温度(T_g)および良好な引張特性を示した。

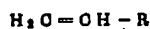
ビニル-ベンジルクロライドキャップしたポリスルホン樹脂の環境応力熱成特性を以下の表Bに挙げる：

組 成 物	表 A		破壊時の伸び率 %
	T_g °C	引張強さ、 PSI	
分子量5,000のポリスルホン-ビニル反応性樹脂/ERRE-0100	160°	12,000	5
分子量10,000のポリスルホン-ビニル反応性樹脂/ERRE-0100	166°	13,300	5
ビニルベンジルクロライドでキャップされた分子量5,000のポリスルホン-ビニル反応性樹脂	166°	3,040	12
ビニルベンジルクロライドでキャップした分子量10,000のポリスルホン-ビニル反応性樹脂	--	11,000	6

試 料	B	環境応力熱感特性			
		不合格までの時間			
ビニルベンジ ンジクロロ ラ이드 PSE	応力レベル	200psi	アセトン	トリクロ ロエチレン	トルエン
			>25分	>25分	>25分
	ビニルベンジ ンジクロロ ライド PSE	200psi	即時	480秒	即時

字句の各々は置換された基を含む。(広義には、少なくとも1個の一価反応性不飽和有機部分を有するモノマーはモノマーとして使用される。)

好ましくは、モノビニルモノマーは次式を有するビニルモノマーである。



式中、Rは水素原子、炭素原子数1～4個のアルキル基、炭素原子数1～4個のアルコキシ基、炭素原子数2～12個、好ましくは2～10個のアルキルカルボキシル基、ニトリル基、ハロゲン原子、好ましくは塩素原子、フェニル基、または炭素原子数2～12個、好ましくは2～9個のアルコキシカルボニル基である。単一ビニルモノマー、ならびにビニルモノマー混合物を使用することができる。

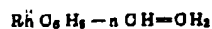
相溶性のモノビニルモノマーとしては：ステレン； α -置換ステレン、すなわち、 $C_6H_5C(OH_2)R_2$

(式中、 R_2 は炭素原子数1～6個のアルキルおよび/またはアルコキシ)；置換ステレン、すなわ

一価不飽和有機基を少なくとも1個有するモノマーは、外圍条件でガス状ではないものであるべきである。この様なモノマーはまた好ましくはポリスルホン-ビニル反応性モノマーと相溶性である。本明細書で使用する字句「相溶性」は、この様なモノマーがポリスルホン-ビニル反応性樹脂に対して適度の溶解度を有することを意味する。例えば、ステレンはポリスルホン-ビニル反応性モノマーに完全に可溶であり、よつてステレンはポリスルホン-ビニル反応性モノマーと非常に相溶性である。アクリレートはポリスルホン-ビニル反応性モノマーに若干可溶性であるのでアクリレートはポリスルホン-ビニル反応性モノマーと若干相溶性がある。アクリロニトリルもまた良好な度合の相溶性がある。

本明細書で使用する字句「ビニルモノマー」は、広義に、ビニル、ビニリデンまたはビニレン基のうちの少なくとも1種を含有するモノマーを意味する。ビニルは $H_2C=CH-$ ；ビニリデンは $H_2C=C=$ ；およびビニレンは $-CH=CH-$ である。この様な

ち、



(式中、 n は1～5、Rは塩素、弗素、臭素、炭素であるか、或は炭素原子数1～6個のアルキル、炭素原子数1～6個のアルコキシ、 $-ON$ または NO_2)；アルキルアクリレート(但し、アルキルは炭素原子数1～11個、好ましくは1～6個のものである)；アルキルメタクリレート(但し、アルキルは炭素原子数1～10個、好ましくは1～6個のもの)；アルコキシメタクリレート(但し、アルキルは炭素原子数1～10個、好ましくは1～6個のもの)；アリルアルキルエーテル、すなわち、 $CH_2=CHOH_2OR$ (式中、Rは炭素原子数1～6個のアルキルであるおよびアリルハライドすなわち $CH_2=CHOH_2X$ (但し、Xは塩素、弗素、臭素または炭素である))を挙げるこ

とすることができる。有用なモノビニルモノマーの例を挙げると、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルラウレート、ビニルデカネート、ビニルブチレ

ト、ビニルイソブチレート、ビニルジメチルプロピオネート、ビニルエチルブチレート、ビニルバチレート、ビニルカプロエート、ビニルメトキシアセテート、ビニルブトキシアセテート、ビニルフエニルアセテート、ビニルアセトアセテート、ビニルラクテート、ビニルβ-フェニルブチレート、ビニルクロロヘキシルカルボキシレート、ビニルベンゾエート、ビニルサリシレート、およびビニルナフトエートなどの脂肪族モノカルボン酸ビニルエステル；n-ブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、ビニルプロピルエーテル、ビニル2-エチルヘキシルエーテル、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、オクタールビニルエーテル、デシルビニルエーテル、エチルヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、1-メチル-2, 2-ジメチルプロピルビニルエーテル、2-エチルブチルビニルエーテルなどのビニルエーテル；ビニルアルコール；ビニルハロアルキルエーテ

キシステレン、4-メトキシステレン、o-メチルステレン（o-ビニルトルエン）、m-メチルステレン、p-メチルステレン、2, 5-ジフルオロステレン、2, 5-ジクロロステレン、2, 4-ジメチルステレン、2, 5-ジメチルステレン、2, 4, 6-トリメチルステレン、4-メトキシ-3-メチルステレン、4-フルオロ-3-トリフルオロメチルステレン、2-プロモ-4-トリフルオロメチルステレン、トリフルオロステレン、ジプロ⁵ステレン、ヨードステレン、トリメチルステレン、エチルステレン、ジエチルステレン、イソプロピルステレン、ブチルステレン、ヘキシルステレン、シクロヘキシルステレン、デシルステレン、ベンジルステレン、クロロメチルステレン、トリフルオロメチルステレンおよびエトキシメチルステレンなどのステレン誘導体；アリルクロライド、アリルプロマイド、アリルエチルエーテル（ $\text{OH}_2=\text{OHCH}_2\text{OO}_2\text{H}_5$ ）、アリルアクリレート、アリルシアナイド、アリルアセテート、アリルベンゾエート、アリルブチルエーテル、ア

ル；メチルビニルクトン、フェニルビニルクトンおよびメトキシエチルビニルクトンなどのビニルクトン；エチレン、イソブチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-デセン、5-メチル-1-ノネン、5, 5-ジメチル-1-オクテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、5-メチル-1-ヘキセン、4-メチル-1-ヘプテン、5-メチル-1-ヘプテン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、5, 6, 6-トリメチル-1-ヘプテン、1-ドデセンおよび1-オクタデセンなどのα-オレフィンまたは1-オレフィン；ステレン；α-プロピルステレン、α-エチルステレン、α-メチルステレン、2-クロロステレン、3-クロロステレン、4-クロロステレン、2-プロモステレン、3-プロモステレン、4-プロモステレン、2-フルオロステレン、3-フルオロステレン、4-フルオロステレン、4-ニトロステレン、2-メトキシステレン、3-メト

キシステレン、アリルラクテエート、アリルアセトアセテート、アリルステアレート、アリルパルミタート、およびアリルラウリレートなどのアリルモノマー；アリルベンゼン；および1-アリル-4-プロモベンゼン、および1-アリル-3, 4-ジメトキシベンゼンなどのアリルベンゼン誘導体がある。

さらに有用なモノビニルモノマーの例を挙げると、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソブチルアクリレート、n-プロピルアクリレート、イソプロピルアクリレート、n-ブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、オクタールアクリレート、1-oct-オクタールアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、2-プロモエチルアクリレート、4-クロロブチルアクリレート、シアノエチルアクリレート、2-ニトロエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベ

ンジルアクリレート、2-クロロシクロヘキシアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-イソプロポキシエチルアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-(2-メトキシ-エトキシ)エチルアクリレートおよび2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアクリレートなどの一価アルコールのアクリル酸エステル；メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、フェニルメタクリレート、メチルα-クロロアクリレート、n-プロピルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、N-エチル-N-フェニルアミノエチルメタクリレート、2-(3-フェニルプロピロキシ)エチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-プロポキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-イソプロポキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルメタクリレート、および2-(2-ブトキシエトキシ)エチルメタクリレートなどの一価アルコールのメチルアクリル酸エステル；アクリロニトリル($\text{CH}_2=\text{CHON}$)およびメタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル；およびN-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、2-ビニル-5-エチルピリジン、ビニルピリジン(2, 3または4)、ビニルピコリン、N-ビニルリアゾール、N-ビニル-3, 5-ジメチルピラゾール、N-ビニルカルバゾール、ビニルチオウエシ、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピペリドン、N-ビニル-δ-カプロラクタ

ムおよびN-ビニル-2-ピリジンなどの複素環式ビニルモノマーがある。

相溶性ジビニルモノマーとしては、共役ジエンおよび置換ジビニルアクリルモノマー（好ましくはp-ジビニルベンゼン）およびジアリルモノマーがある。

有用なジビニルモノマーの例を挙げると、o-, m-, およびp-ジビニルベンゼン；ジビニルエーテルすなわちジビニルオキシド($(\text{CH}_2=\text{CH})_2\text{O}$)、3, 9-ジビニルスピロピメタジオキサン、ジビニルスルホン($\text{CH}_2=\text{CHSO}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)；プロパジエン、1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン(シスおよびトランス)、1, 5-ヘキサジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン(イソプレレン)、および2, 3-メチルブタジエンなどのジエンすなわち共役ジオレフィン；ジシクロペンタジエン；2-クロロ-1, 3-ブタジエン；およびジアリルフマレート、ジアリルマレエート、ジアリルフタレート、ジアリルイソフタレート、ジアリルジグリコレート、ジアリルクロレンジ

ルメタクリレート、2-(3-フェニルプロピロキシ)エチルメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-プロポキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-イソプロポキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルメタクリレート、および2-(2-ブトキシエトキシ)エチルメタクリレートなどの一価アルコールのメチルアクリル酸エステル；アクリロニトリル($\text{CH}_2=\text{CHON}$)およびメタクリロニトリルなどの不飽和ニトリル；およびN-ビニルピロリドン、N-ビニルカルバゾール、2-ビニル-5-エチルピリジン、ビニルピリジン(2, 3または4)、ビニルピコリン、N-ビニルリアゾール、N-ビニル-3, 5-ジメチルピラゾール、N-ビニルカルバゾール、ビニルチオウエシ、N-ビニルピロリドン、N-ビニルピペリドン、N-ビニル-δ-カプロラクタ

ム、ジアリルアジペートおよびジアリルエーテルなどのジアリルモノマーがある。

トリアリルシアヌレートなどの、3個のビニルまたはアリル反応性部分を有するコモノマーは、本発明の架橋変形には特に有用である。この様なコモノマーは、架橋化を加速し、かつ良好な結果を与えるので、「架橋増強剤」と呼ぶことができるが、しかしそれらは通常高価であるので、より安価な二官能性コモノマーが主要架橋剤として使用される。

末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルのビニル反応性部分およびコモノマーのビニル反応性部分は、置換され得るが、しかし置換基（例えばOH）は、アルキルまたはアルコキシでないかぎり、ビニル基（すなわち、一価不飽和有機基）の二重結合炭素原子のいずれかに直接結合してはいけない。

普通使用される添加剤をホモ重合および共重合に使用することができる。湿潤剤および分散剤並びに増粘剤（例えば、カルボキシメチルセルロー

ス)を添加することができる。可塑剤(例えば、ジブテルフタレート)もまた添加することができる。添加量は所望の結果にもとづいて変わるが、好ましくは、各添加剤を約0.1~10重量%の範囲において使用する。

(ホモまたは共)重合は、加熱してまたは加熱せずに遊離ラジカル重合開始剤の使用により、または紫外線照射などの化学線照射の使用により達成することができる。好ましくは、遊離ラジカル重合開始剤はパーオキシドであり、そして好ましいパーオキシドはジクミルパーオキシドである。重合温度は効果的には25°(常温)と300℃との間、好ましくは、100°と250℃との間である。

共- またはホモ重合はスラリー懸濁または乳濁系重合(従来の水性および非水性溶媒および液状キャリアーにより)を使用して行うことができる。

概略的には、本発明は遊離ラジカル機構により硬化可能なオリゴマーを含む。これは、例えば、ポリスルホン鎖を反応性不飽和末端基で終結させ

ることによつて実現する。ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は多くの物理的および機械的特性においてシラン-反応性対応物に類似しているが、しかし接着特性を有していない。ポリスルホン-ビニル反応性樹脂はステレンに可溶であり、TACにおいて共重合してコポリマー(通常、熱硬化体)中間体を与える。この様なポリスルホン-ビニル反応性樹脂モノマー結合剤系では、いろいろな潜在的最終用途についてのコスト/性能要件を満たすにあたり、融通性が著しく広がる。ポリスルホン-ビニル反応性樹脂の用途としては、耐腐食性マトリックス樹脂または添加剤、光硬化性塗料、粉末塗料、磁性体ワイヤ塗料、ポリスルホン変性剤および繊維強化構造複合体などがある。本明細書に詳述した本発明のポリスルホン-ビニル反応性樹脂に関するデータ、利点、方法等は、本発明の全般的な末端キャンブされたポリアリーレンポリエーテル樹脂に同等に運用可能である。

次の実施例は本発明を例証するものである。本明細書で使用するすべての部、パーセント、比およ

び割合は別段記載がないかぎり重量にもとづくものとし、すなわち当業者には明らかである。

反応剤

次の実施例において使用の反応剤のうち若干のものについて説明案内を以下に記載する。

ビスフェノールA・・・ユニオン、カーバイド、コーポレーション製のビスフェノールA；純度99.71%。さらに精製することなしに使用。

スルホンモノマー・・・IOIスルホンモノマー、推定純度100%

ビニルベンジルクロラ・・・ダウNO-1915、純度98%以上、異性体比パラ40%ノメタ60%

2-クロロエチル・・・Haven Chemical社、アクリレート 純度95%以上、ヒドロキノン0.5%で抑制

2-クロロエチル・・・同上

メタクリレート

2-クロロエチルビニル・・・Polysciences社、エーテル 沸点109°-110℃

アリルクロライド・・・Matheson Coleman and Bell社、沸点45°-46℃

メタクリロイルクロラ・・・Polysciences社、イド 沸点95°-96℃

ジメチルスルホキシド・・・Matheson Coleman and Bell社 (DMSO)

モノクロロベンゼン・・・同上 (MOB)

水酸化ナトリウム・・・Mallinckrodt Obchemical Works 純度98.5%

Lupersol-130・・・2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルパーオキシ)ヘキシン-3

Atlas 382-05A・・・市販の耐薬品性、耐腐食性の等級のポリエステル(熱硬化性), IOI, Wilmington, Del.

Stypol-2995・・・市販のポリエステル樹脂、

Freeman Chemical Corp.
Port Washington, Wisc.

UDEL[®] ポリスルホン・・・市販の強じん性、硬質、高強度
P-1700

のメトキシ基末端置換熱可塑性
ポリスルホン；ユニオン、カー
バイド社、ニュ・ヨーク。ポリ
スルホンP-1700はユニオ
ン、カーバイド社から市販され
ている一連のUDEL[®] ポリス
ルホンの一種である。ポリス
ルホンP-1700は上記式Iの
くり返し単位と、メトキシ末端
キャップされた部分とで構成さ
れている。

分析方法

末端キャップ化剤の必要量の測定

20%過剰基準での末端キャップ化剤の必要量
を次の等式から計算することができる。

$$\text{末端キャップ化剤 (gm)} = \frac{1.20 \times M \times NHO \times VHO \times W_1}{100 \times W_x \times P_x}$$

式中、M = 末端キャップ化剤の分子量

NHO = HO₂/DMSO 溶液の規定度

VHO = HO₂/DMSO の使用量 ml

W₁ = 反応混合物の全重量 gm

W₂ = 試料の重量 gm

P_x = 末端キャップ化剤の純度

但し、DMSOはジメチルスルホキシドである。

この説明案内は末端キャップ化反応に要する反
応剤の量を決定するのに必要である。この目的に
対して滴定方法を使用する。

重合工程が完了すると、反応混合物の少量の試
料（約2～3 gm）を容器からすばやく取り出し
て、250 mlの三角フラスコに入れる。この試料
を秤量し、DMSO/MOB (1/1) 溶液 50 mlを導入
する（MOBはモノクロロベンゼンである）。溶
解が完全になるまで、試料溶液を温板上で穏やか
に加熱する。プロモクレゾール紫色指示薬（メタ
ノール中0.5%）を1滴添加し、試料を黄色終点
（pH 5.2～6.8）まで0.1 N HO₂ 溶液（DMSO
中）で滴定する。試験は重複して行いべきである。

末端キャップ化反応の終了についての試験

反応混合物の試料1～2 gをDMSO/MOB (1/1)
溶液 500 mlを含有する250 ml三角フラスコ中
へ導入する。試料溶液を溶解が完全になるまで温
板上で加熱する。プロモクレゾール紫色指示薬を
2滴添加する。指示薬が緑色がかつた黄色または
黄色に変わるならば、反応は完了である。そうで
なければ、色は未反応フェノレート末端基の存在
を示すブルーである。

ガラス転移温度測定

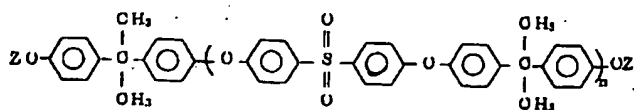
ガラス転移温度(T_g)を、与圧DSCセルを備え
たDuPont 990 器械により、600 psig の窒
素圧下10℃/分の加熱速度で測定した。[DSC
は差動走査熱量計(Differential Scanning
Calorimeter)であり、それを使用するための手
順はA. Duszalt の「Industrial Research」
1975年7月、42～45頁に記載されている。]
また、Instron 機により、15℃/分の加熱速度
で測定した温度-モジュラスデータから比較値を
得ることができる。

融点測定

毛管融点装置（例えば、Thomas-Hoover 社の毛
管装置）において加熱したとき、ポリスルホン-
ビニル反応性樹脂の相転移を目視観測することが
できる。この試験はポリスルホン-ビニル反応性
樹脂の敏速ではあるが、大ざっぱな同定には有用
である。

M_n 測定

ポリスルホン-ビニル反応性樹脂の数平均分子
量(M_n)を、Varian 100 MHz NMR 器械を利用
してNMR 技術によつて測定する。ポリスルホン
-ビニル反応性樹脂が完全に末端キャップされて
いること、すなわち、各分子が2個の不飽和有機
末端基で終結し、かつ末端基の加水分解が全くな
いことと仮定して、これら樹脂は次の一般式で表
わされる：



(式中、 n は数平均重合度である)

PSP-VR/モノマー結合剤系-パーオキシド硬化

配合：パーオキシド、通常、ジカップ(DiCup)を、液状モノマーに溶解し、次いでポリスルホン-ビニル反応性樹脂綿毛状体と混合した。これら2成分は非混和性である場合、アセトンなど沸点の通常の溶媒を使用して、樹脂綿毛状体と混合する以前に均一な溶液とした。溶媒を空気乾燥により除去した。この方法では、普通、より均一な混合物が得られるが、若干量のモノマーは蒸発に因り損失することがある。

硬化：別段特定しない限り、すべての試験片を160℃で10分サイクルで圧縮成型することによつて硬化した。これらの条件は任意に選択したものであり、検討する結合剤系すべてについて最適ではないかも知れない。

PSP-VR/モノマー結合剤系-電子線硬化

試料の調製：4'×4'×30ミルプラークを電子線硬化用に用いた。このプラークは、ポリスルホン-ビニル反応性樹脂およびモノマーよりなる十

分に混合した混合物の圧縮成型により調製した。

配合物の早期ゲル化を防止すべく、通常160℃前後の温和な成型温度を使用した。

照射：2百万ボルトのvan de Graaf 電子加速器を電子線照射源として使用した。露出時間を変えることによつて、様々な照射量を達成した。

PSP/VR/モノマー結合剤系-光硬化

試料調製：通常、ポリスルホン-ビニル反応性(PSP/VR)樹脂、モノマーおよび光重合開始剤を含有する配合物を、十分に混合し、厚さ10ミルのフィルムへ圧縮成型した。160℃または160℃未満の成型温度を使用することによつて、生成したフィルムは熱可塑性のままであつた。このフィルムを、取扱いを容易にすべく、8'×8'×5ミルのアルミニウム箔上にのせた。

紫外線照射：160ワット/ft²のフラックス密度を有するLinde光硬化装置を紫外線源として使用した。コンベヤー速度および照射帯域の通過数を変えることによつて、様々な照射量を達成した。ゲル含量(すなわち、抽出可能成分の百分率)

硬化したポリスルホン-ビニル反応性樹脂試料のゲル含量を、沸騰クロロホルム中で溶媒抽出することによつて測定した。表XVI及びXVIIに示した抽出可能成分の百分率のデータは、メチレンクロライド中で測定したものである。架橋結合が高ければ高い程、ゲル含量は大であり、抽出可能成分の百分率は低い。

膨潤係数

膨潤係数を所定の網状構造の架橋密度に定量的に関連づけることができる。表XVIIIおよびXIXに示すデータは、メチレンクロライド中で測定し、かつ次の等式により計算した値である。

$$(\text{修正})膨潤係数 = \frac{\text{膨潤試料の重量}}{\text{初めの試料重量} - \text{可溶性部分の重量}}$$

環境応力-耐亀裂性

環境応力-耐亀裂性データは、試験片に取付けられた溶媒飽和綿棒を環境を利用して、一定応力レベルで測定したものである。性能は、所定の応力レベルでの破壊前の経過時間にもとづいて評価した

ものである。

溶液重合

所望量のポリスルホン-ビニル反応性樹脂および新らたに蒸留したスチレンモノマーを、パイレックスガラスアンプルに入れた。新らたに蒸留したモノクロロベンゼンおよびベンゾイルパーオキシドよりなる溶液(ベンゾイルパーオキシド167mg/モノクロロベンゼン1ml)を添加して、最終溶液が反応剤20%およびベンゾイルパーオキシド0.1%を含有するようにした。このアンプルを液体窒素温度で脱ガス化し、窒素雰囲気下で密封した。重合を80℃で19時間行つた。重合の終了時、アンプルを開け、ポリマーをイソプロパノール中に凝固させることにより回収した。

換算粘度の測定

ASTM-D-2857の手順によつて、溶液100ml中樹脂0.2gの濃度で換算粘度(R.V.)を測定する。

上記の説明案内では、しばしば、字句「ポリスルホン-ビニル反応性樹脂」を使用しているが、

広範の語、一個不飽和有機末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル樹脂に同等に適用可能であり、あるいはそれを含むものである。

実施例 1

アリル基を末端に有するポリスルホンオリゴマー

5 リットル 4 口 底 フラスコに 456.5 g (2.0 モル) のビスフェノール A, 1 リットルのジメチルスルホキシド (DMSO), 2 リットルのクロルベンゼンおよび 320.0 g (4.0 モル) の 50% 水酸化ナトリウム溶液を仕込んだ。得られる混合物を還流温度に加熱し、共沸混合物としてクロルベンゼン/水を用い、クロルベンゼンを還流させて脱水を行った。完全に脱水を行った後、器温が 149℃ に達するまでクロルベンゼンを除去した。この時点で 560 g のクロルベンゼンに溶かした 553.5 g (1.93 モル) の 4, 4'-ジクロルジフェニルスルホンを加え、137~160℃ の温度下、クロルベンゼンを除去しつつ反応を進行させた。このスルホン単量体を加えてから 2 時間後 (ヒドロキシル基を末端にもつポリスルホンが生成している) 反応温度を 60℃ に下げ、40 g の塩化アリルを加えた。5 分間内に 10.0 g の 50% 水酸化ナトリウム溶液を仕込み、ついで 1 時間

110℃ に加熱した。反応液を酸性にするために稀酸 (10%) を加え、また粘度を下げるために 2 リットルのクロルベンゼンを加え、つぎに溶液を濾過して塩化ナトリウムを除いた。生成物を含む溶液は 1.4 リットルの水で 7 回洗浄して DMSO を除去し、排気式押出機を 300℃ で通して処理して生成物を取得するとペレット化 (球状化) された、アリル基を末端に有するポリスルホンオリゴマー 620 g が得られた。

実施例 2

熱硬化性、分子量 5,000 のビニル基を末端にキャップしたポリスルホン

3 リットル 丸底 フラスコへ 300 g のヒドロキシル基を末端に有するポリスルホン ($\bar{M}_n = 5,000$)、500 ml のクロルベンゼンおよび 100.0 ml の DMSO を加えた。このヒドロキシル基を末端に有するポリスルホンはビスフェノール A と 4, 4'-ジクロルジフェニルスルホンから実施例 1 に記載したように調製した。室温下、この溶液に 9.7 g の 49.6% 水酸化ナトリウム (0.12 モル) を滴

下して加えた。このアルカリの添加に際して反応混合物は暗色になることが認められた。そこで 18.9 g (20% 過剰) の塩化ビニルベンジル (ブクケミカル社より購入可能) を滴下して加えた。溶液は 30℃ で 3 時間、さらに 70℃ で 2 時間攪拌された。室温で一晩放置後も内容物はなお塩基性 (pH ≈ 8) であった。pH が 3 になるまで稀酸を加えた。1500 ml のメタノール中で 200 ml の溶液を凝固させ、120℃ で真空炉 (60 mm) 中で一晩乾燥しビニルベンジル基を末端にキャップしたポリスルホン (分子量 5,000) が得られた。試料を 250℃ / 10 min で圧縮成形した。得られた 25 mm の小板状体は引張りのモジュラスが 248,000 psi (17,437 kg/cm²)、引張強さが 3,040 psi (214 kg/cm²)、破壊時の伸び率が 1.2% および因子による衝撃値が 2.4 ft-lb/in² (0.0194 kg·m/cm²) であった。200 psi (14 kg/cm²) の環境応力老化試験では試料は 25 分間以上でアセトン、トルエンおよびトリクロルエチレン中で影響はなかつた。しかしト

リクロルエチレン中で膨潤した。

実施例 3

熱硬化性、分子量10,000のビニルベンジル基を末端にキヤップしたポリスルホン

ビニルベンジル基を末端にキヤップしたポリスルホン(分子量10,000)を上記実施例2のようにして調製した。たゞしこの調製では、ヒドロキシル基を末端に有するポリスルホンオリゴマー(分子量10,000)が用いられた。そのヒドロキシル基を末端に有するポリスルホンオリゴマーはビスフェノールAと4, 4'-ジクロルジフェニルスルホンから実施例1に記載のようにつくられた。ビニル基を末端にキヤップしたポリマーは10分間250℃で圧縮成形された。15ミルの小板状体は引張りモジュラス320,000 psi (22.432 kg/cm²)、引張強さ110,000 psi (771 kg/cm²)、破壊時の伸び率6%, および磁子による衝撃値27 ft. lb/in² (0.218 kg·m/cm²)であつた。200 psi (14 kg/cm²)でこの試料はトリクロルエチレン中で駄目になるのに

480秒を要した。アセトンおよびトルエン中では瞬間的に駄目になつた。ある種の電気関係の応用ではトリクロルエチレンに対して明瞭に耐えるものが有用である。

実施例 4

アリル基を末端に有するポリスルホンを主体とする被覆系

アリル基を末端に有するポリスルホンを上記実施例1のようにして調製したものを塩化メチレンに溶解し10%の固形物含有溶液をつくつた。数枚の"D"銅板で10ミル厚さのものをこの溶液中に浸漬して被覆してから室温で10分間乾燥し、つぎにこれをまず125℃で45分間炉内乾燥した後315°~320℃で極々の高温度炉内焼付時間により処理した。

銅板上に焼付けられた残留被覆を秤量する際に攪拌した溶媒浴中に浸漬して被覆のCH₂Cl₂抽出を行つた。第1図の曲線は塩化メチレンに対する溶解度が315°~320℃の炉内焼付時間の逆関数になつてゐることをよく示している。アリル基

を末端に有するポリスルホン(上記実施例1のようにつくつて調製した)を被覆したガラスおよびクロムを基体とするものおよびこれらに対する比較参照用としてP-1700ポリスルホン被覆を行つたものについて、上述と同じ操作を行ない同様な抽出データが得られた。第1図はガラス板を基体とするものに対する塩化メチレン中への溶解度曲線をよく示しており、また第2図はクロム板を基体とするものに対する塩化メチレン中への溶解度曲線を示している。"D"銅板をP-1700ポリスルホンかまたはアリル基を末端に有するポリスルホン(実施例1のようにつくつて調製した)で被覆したものを浸漬によりアセトンおよび塩化メチレンによる抽出を行つた。そのデータならびに結果を次の表Ⅱに示す。

表 Ⅱ

基体	ポリスル ホンの型	溶媒および 処理法	結果
"D"銅板	P-1700	アセトン、 浸漬1分	被覆の遊境 応力割れ
	アリル基 末端保有	アセトン、 浸漬1分	影響なし
	P-1700	塩化メチレン 、浸漬10分	被覆溶解
	アリル基 末端保有	塩化メチレン 浸漬10分	影響なし
	P-1700	アセトン 浸漬10分	被覆溶解
	アリル基 末端保有	アセトン 浸漬10分	影響なし

表Ⅱのデータから、アセトンや塩化メチレンの浸漬によりP-1700ポリスルホン被覆には応力割れや溶解が起るが本発明のアリル基を末端に有するポリスルホン被覆には全く無影響であることが分る。

アルミニウムのシート(7.5ミル厚さ、型3003H14)の試料数値についても上述の操作のように被覆して焼付けを行つた。被覆されたアルミニウム板を浸漬によるアセトンおよび塩化メチレン抽出を行ない、またその内のある場合にはさらに水酸化ナトリウムの熱溶液中にも浸漬することを行つた。アリル基を末端に有するポリスルホンと従来慣用のP-1700ポリスルホンの溶媒に対する耐性の比較(データおよび結果)を次の表Ⅲに示す。

表Ⅲ

基体 ⁽¹⁾	ポリスルホンの型	溶媒および処理法	結果
アルミニウム	P-1700	アセトン中に1分、ついで20% NaOH溶液中に15秒浸漬	アルミニウムが侵される
	アリル基末端保有	アセトン中に1分、ついで20% NaOH溶液中に15秒浸漬	影響なし
	P-1700	OH ₂ O ₂ 中に10分、ついで熱NaOH溶液中に浸漬	被覆溶解、金属が侵される
	アリル基末端保有	OH ₂ O ₂ 中に10分、ついで熱NaOH溶液中に浸漬	影響なし
	P-1700	アセトン中に10分浸漬	被覆の応力割れ
	アリル基末端保有	アセトン中に10分浸漬	影響なし

(註)(1) 基体はすべて耐溶媒性を試験する前にその試験片を少くとも1回90°に折曲げを行つた。

表Ⅲのデータからアセトンや塩化メチレン中に浸漬することによりP-1700ポリスルホン被覆には応力割れや被覆除去が起るが、本発明のアリル基を末端に有するポリスルホン被覆は無影響であることが分る。溶媒中に浸漬後水酸化ナトリウムの熱溶液中に浸漬してもアリル基を末端に有するポリスルホン被覆は無影響であつたが、P-1700ポリスルホン被覆をもつた方のもではアルミニウム基体が侵かされた。

アリル基を末端に有するポリスルホンの被覆もP-1700ポリスルホンの被覆とともに熱洗剤溶液(80℃-14分)に曝らすと焼付けた後でのガラス基体から離脱した。ある一つの場台では塩素化溶媒に対して対照用のP-1700は耐性を示さないのに、アリル基を末端に有する焼付被覆は耐溶媒性(塩素化溶媒およびアセトンに対し)をもつていた。それにも拘らず熱洗剤溶液では容易に除去できた。

実施例5

機件機、水トラップ、コンデンサー、温度計、

添加用漏斗およびアルゴン導入口を備えた4つ首、2リットルのモルトンフラスコ中へ、183.16g(0.8モル)のビスフェノールA、550mlのDM80と700mlのモノクロルベンゼン(MCB)を入れた。このスラリーを約80℃に加熱し透明な溶液を得た。64.96gの水酸化ナトリウム(純度98.5%、1.6モル)を75mlの蒸留水に溶かした水溶液を加えた。119℃で共沸蒸留を開始し4時間で、温度が155℃に達するまでこの蒸留を続けた。この期間中に全量で792.2gの留出物が捕集されその内の135mlが水層であつた。反応容器を140℃に冷却してから208.86g(0.728モル)の4,4'-ジクロルジフェニルスルホン(スルホン単量体)を250mlのモノクロルベンゼンに溶かした熱溶液をその容器の中へ逐次に加えた。反応温度が165℃になるまでモノクロルベンゼンの留出を再開始するとさらに319gのモノクロルベンゼンが留去された。この温度でさらになお90分間蒸留を続けた。この時点での物質収支は次の通りであつた。

物質	反応器装入 (g)	水トラップ 排出 (g)
ビスフェノール A	1 8 3.1 6	
スルホン単量体	2 0 8.8 6	
NaOH 溶液	1 3 9.9 6	(主にMOB+水)
DMSO	5 8 9.6 0	
MOB	1.0 5 0.7 0	
合計	2.1 7 2.2 8	1.1 1 1.2 0

反応容器中に残った反応混合物は 1.0 6 1.0 8 g であり、ポリスルホンオリゴマーの濃度は約 3 8 % であつた。

ナトリウムフェノレート末端基の分析のために反応容器から試料を採つた。2 2 % 過剰を基礎として塩化ビニルベンジルの所要量が 3 0.8 g (0.1 9 8 モル) となることが判つた。

反応混合物の温度を 1 1 5 °C にまで上げ、塩化ビニルベンジル (末端キャップ化剤) を 3 0 ml の乾燥モノクロルベンゼンに溶かした溶液を加えた。この温度で 9 0 分間反応を続けると最後にブロ

水酸化ナトリウム	6 4.9 6 g (1.6 モル)
2-クロルエチルメタクリレート	1 1 g (0.0 7 0 3 モル 2 5 % 過剰)

を用いて、メタクリロキシエトキシ末端基を有する白色粉状ポリスルホン-ビニル反応性樹脂をつ

収得生成物	3 1 3 g (理論量の 9 0 %)
R.V.	0.2 5
(クロロホルム, 25 °C)	
融点	1 8 0° ~ 1 8 3 °C

実施例 7

実施例 5 の操作を用いたが下記の出発物質

ビスフェノール A	1 8 3.1 6 g (0.8 モル)
スルホン単量体	2 0 8.8 6 g (0.7 2 8 モル)
(4, 4'-ジクロルジフェニルスルホン)	
水酸化ナトリウム	6 4.9 6 g (1.6 モル)
塩化アリル	2 1.3 7 g (0.2 7 9 モル, 1 0 0 % 過剰)

クレゾールパープルでテストして黄色に変ずるようになった。そこで反応を中止し反応混合物を室温にまで冷却した。この曇つた粘稠な溶液を 600 ml のモノクロルベンゼンで希釈し濾過して塩を除去した。透明で琥珀色した溶液を大過剰量のイソプロパノール (またはメタノール) の入っているワーリングブレンダ中に注入してポリスルホン-ビニル反応性 P S F-V R 樹脂を凝固させ、このものをイソプロパノールでもう 2 回洗浄し濾過し、7 5 °C で真空乾燥して白色粉状の固体を得た。

収得生成物	3 1 1 g (理論量の 9 1 %)
換算粘度, R.V.	0.1 7
(クロロホルム, 25 °C)	
融点	1 6 0 °C

実施例 6

実施例 5 の操作を用いたが、下記の出発物質

ビスフェノール A	1 8 3.1 6 g (0.8 モル)
スルホン単量体	
(4, 4'-ジクロルジフェニルスルホン)	2 2 0.3 4 g (0.7 6 8 モル)

を用いて、アロキシ末端基を有する白色粉状ポリスルホン-ビニル反応性樹脂を得た。

収得生成物	3 0 6 g (理論量の 9 0 %)
R.V.	0.2 0
(クロロホルム, 25 °C)	
数平均分子量 (\bar{M}_n)	6,5 4 0
融点	1 6 3° ~ 1 6 5 °C

実施例 8

実施例 5 の操作を用いたが下記の出発物質

ビスフェノール A 183.16 g (0.8 モル)
スルホン単量体 220.33 g (0.768 モル)
(4, 4'-ジクロルジフェ
ニルスルホン)

水酸化ナトリウム 64.96 g (1.6 モル)
2-クロルエチル 8.6 g (0.0607 モル)
アクリレート 10%過剰)

を用いてアクリロキシエトキシ末端基を有する白色でふわふわのポリスルホン-ビニル反応性樹脂をつくつた。

収得生成物 30.6 g (理論量の83%)

R.V. (クロロホルム、25℃) 0.30

融 点 170°~190℃

実施例 9

下記の表 IV に本発明のポリスルホン-ビニル反応性樹脂のいくつかの代表例とそれらの製法および 2, 3 の性質に関する知り得たところが示されている。

表 IV					
(a) 実験的に製造された代表的 PSP-VR 樹脂の製法と特性					
末端キヤップ化剤	スルホン対ビスフェノール A 仕込みモル比(d)	収得率 R.V. クロロホルム、25℃ %	T _m (b) °C	\bar{M}_n	
2-クロロエチルメタクリレート	0.93	88	165~175	11,560 ^(c)	
	0.93	92	163~177		
	0.944	96	180~185		
	0.944	92	180~190		
	0.96	89	177~196		
	0.96	92	180~183		
	0.98	93	210~212		
2-クロロエチルアクリレート	0.93	89	160~173		
塩化メタクリロイル	0.96	88	170~190		
塩化ビニルベンゼン	0.93	90	175~190	10,600	
	0.91	97	159~160		
	0.91	93	158~162		
	0.93	94	172~174		
	0.96	91	178~182		
塩化ビニルベンゼン	0.96	92	191~195		
	0.98	88	206~210		
	0.98	91	198~200		
塩化アリル	0.91	90	163~165	6,540	
2-クロロエチルビニルエーテル	0.91	88	170~173		

(註)

(a) ポリスルホン-ビニル反応性樹脂

(b) 重合体はこの温度範囲内で軟化し溶解する

(c) 不完全な末端キヤップ化による異常高値

(d) ビニル基が末端にキヤップされヒドロキシ基を末端に有するポリスルホンは、実施例 1 に記載の如くビスフェノール A と、4, 4'-ジクロルジフェニルスルホンとからつくられた。

表Ⅳ中に示されている0.22R.V.の2-クロロエチルメタクリレートで末端キャップ化を行つたポリスルホン-ビニル反応性樹脂は末端キャップ化率の低い場合の一例である。その欠点は末端キャップ化率が100%であるものとして算出した数平均分子量(\bar{M}_n)が予想以上に高値に出ることに現れている。このような樹脂は溶媒抽出試験から知れるように30%にも達する非硬化性分を含んでいる。製造の際に先に述べた注意が守られるならばこのような難点は大いに軽減することができよう。

次にまた明かになつたことは、ポリスルホン-シラン反応性樹脂の挙動と同じように、ポリスルホン-ビニル反応性樹脂のガラス転移温度(T_g)が分子量の増加とともに増加し、ついに標準的ポリスルホンのそれに近づくことである。第4図は一連のビニルベンジロキシ基を末端にキャップしたポリスルホン-ビニル反応性樹脂に対する上記の関係を示す。(ビニル末端キャップ化されたヒドロキシ基を末端に有するポリスルホンは実

施例1に記載の如くビスフェノールAと4,4'-ジクロルジフェニルスルホンとからつくられた)。白丸はパージン(新品の成形材料)試料の T_g を示す。各例ともパージン試料は217℃に加熱し冷却後再び測定し熱履歴の影響を調べた。2回目の読みはしばしば数度高くなつており樹脂の進行性の劣化が見られる。 T_g 以上の温度で重合体はゴム状であり T_g 以下の温度ではガラス状となる。

実施例10

(a) ビニルエーテルエトキシ末端基、(b) メタクリロキシエトキシ末端基および(c) ビニルベンジロキシ末端基を有するポリスルホン-ビニル反応性樹脂を種々の温度で加熱処理を施した。(ビニル末端キャップ化されたヒドロキシ基を末端に有するポリスルホンは実施例1に記載の如くビスフェノールAと4,4'-ジクロルジフェニルスルホンとからつくられた)。次表Ⅴはこれら樹脂類の反応性の相違を例示するものである。

表 V	ポリスルホン-ビニル反応性樹脂の反応性に対する末端基の影響			
	末端基の型	最初のR.V.	(a) 下記温度でそれぞれ10分間加熱後のR.V. (%ゲル)	
			160℃	200℃
	ビニルエーテルエトキシ	0.17	0.173	0.176
	メタクリロキシエトキシ	0.193	0.197	0.206
	ビニルベンジロキシ	0.172	(5.1)	(55.1)
	(註)			(76.2)
	(a) 25℃でクロロホルム中で測定			
	(b) 沸騰クロロホルムによる抽出試験により測定されたゲル含有量			

実施例11

加熱-過酸化物による硬化法を用いていくつかの典型的なポリスルホン-ビニル反応性樹脂/共単量体系をつくつた。(ビニル末端キャップ化されたヒドロキシ基を末端に有するポリスルホンは実施例1に記載の如くビスフェノールAと4,4'-ジクロルジフェニルスルホンとからつくられた)。次表Ⅵにはポリスルホン-ビニル反応性共単量体結合剤系のためのこの仕事に用いた配合割合や硬化条件ならびにこれらの系の外観およびアセトンに対するこれらの系の応力割れに対する抵抗が示されている。

実施例 12

ポリスルホン-ビニル反応性/共重合体結合剤系の代表的なものの熱的および機械的性質のいくつかが下段に示されている。(ビニル末端キヤップ化されるヒドロキシル基を末端に有するポリスルホンは実施例 1 に記載の如くビスフェノール A と 4, 4'-ジクロロジフェニルスルホンとからつくられた)。共重合体試料はどれも等価断らない限り、17.4重量%の共重合体と 80.9%のポリスルホン-ビニル反応性樹脂よりなる混合物からつくられた。硬化は過酸化ジクミル(1.7%)の存在の下で160℃で圧縮成形することにより行われた。

共重合体	表 M			
	(a) 代表的な P S P - V R / 共重合体結合剤系の熱的および機械的性質	(b), (c)		
	ステレン	α-ナフチレン	4-フルオロフェニル	4-フルオロフェニル
P S P - V R 未硬化型	ベンジロキシ	ベンジロキシ	ベンジロキシ	ベンジロキシ
R. V. d. 6/9	0.17	0.17	0.17	0.16
色	無色	無色	無色	無色
透明度 (d)	透明	透明	透明	透明
T _g , °C	140	150	160	105
モジュラス, 250°C	310	360	310	105
psi				
引張強さ, psi	10,400	9,180	11,000	4,000
引張りのモジュラス	299	329	325	314
psi × 10 ⁻⁶				
破壊時の伸び率 %	8	4	5.5	6
試片による破壊強さ	34	34	35	25
ft. lb/in ²				

P S P - V R / 共重合体結合剤系の過酸化物 (加熱) 硬化	表 M	
	(a)	(b)
P S P - V R 未硬化型	メタクリロキシエトキシ	メタクリロキシエトキシ
R. V. d. 6/9	0.35	0.25
共重合体 (重量%)	ステレン (17)	ステレン (39)
硬化条件	160°C 15分	160°C 25分
	Dicup (b)	Dicup
ゲル含有量, %	17%	17%
外観	清澄, 透明, かつ強固	清澄, 透明, かつ強固
アセトンに対する抵抗力抵抗	良	良

P S P - V R 未硬化型	表 M (続き)			
	ビニルベンジロキシ	ビニルベンジロキシ	ビニルベンジロキシ	アクリロキシエトキシ
R. V. d. 6/9	0.25	0.25	0.25	0.23
共重合体 (重量%)	ステレン (17)	ステレン (17)	ジメチルアクリルアミド (20)	ステレン (17)
硬化条件	160°C 25分	160°C 15分	210°C 10分	160°C 30分
	Dicup	Dicup	Lupersol	1-ブチルベンジエート
ゲル含有量, %	17%	17%	130, 1%	75
外観	清澄, 透明, かつ強固	清澄, 透明, かつ強固	帯黄色, 透明, かつ強固	清澄, 透明, かつ強固
アセトンに対する抵抗力抵抗	良	良	良	良

(注) (a) ポリスルホン-ビニル反応性樹脂
(b) 過酸化ジクミル (Dicumyl peroxide)

共単量体	表 Ⅶ (続き)		
	ヒドロキシプロピルメタクリレート	2-クロロエチルメタクリレート	ジメチルアクリルアミド
PSP-VR(末端基型)	ビニルベンジロキシ	ビニルベンジロキシ	ビニルベンジロキシ
R.V.dB/g	0.16	0.16	0.25
色	無色		黄色
透明度	透明		透明
T _g , °C	130	120	155
モジュラス, 250°C	400	1,000	150
psi			
引張強さ, psi	5,000	5,640	9,950
引張りのモジュラス	3.00	3.13	2.60
psi $\times 10^{-6}$			
破壊時の伸び率%	22	22	8
振子による衝撃値	16	7	15
ft.lbs/in ²			

共単量体	表 Ⅶ (続き)		
	2-エチルヘキシルアクリレート	エチルアクリレート	ビニルアセテート
(a) PSP-VR, 末端基型	ビニルベンジロキシ	ビニルベンジロキシ	ビニルベンジロキシ
R.V.dB/g	0.16	0.16	0.16
色	無色	無色	無色
透明度	透明	透明	透明
T _g , °C	120	130	150
モジュラス, 250°C	300	400	570
psi			
引張強さ, psi	10,300	9,000	9,620
引張りのモジュラス	3.26	2.78	3.06
psi $\times 10^{-6}$			
破壊時の伸び率%	55	6	5
振子による衝撃値	11	30	9
ft.lbs/in ²			

表Ⅶの説明

(註)

- (a) ポリスルホン-ビニル反応性樹脂
- (b) 試料はすべて160°Cで圧縮成形により硬化された
- (c) 各配合割合は17.4%の共単量体を含有するものであつた
- (d) 透明度は相当変化することがありうる

実施例13

さらに多くのポリスルホン-ビニル反応性樹脂/共単量体組成物、ただしその共単量体が数個の不飽和結合を有するものについての熱的および機械的性質のいくつかが下段Ⅶに示されている。(ビニル末端キャップ化されたヒドロキシ基を末端に有するポリスルホンは実施例1の記載の如く、ビスフェノールAと4,4'-ジクロロジフェニルスルホンとからつくられた)。これらの共単量体は理論上非常に架橋結合の高密度な網状構造になる筈である。これらのポリスルホン-ビニル反応性樹脂は研究された多くの共単量体の場合において、

室温では極めて限られた溶解度のみしか示さなかつたが、大抵の場合その成形された小板状体は透明度良好であり、また共重合体に特有な単一のガラス転移温度をもつものであつた。

これらの混合物の調製の際に組成の均一性が十分に達成されるとは必ずしも限らないので、可検試料中の共単量体の実際の配合量が示されている値とかなり外れることもありうる。このことはガラス転移温度に誤りがあつたりすることに見られるようである。ごく大ざっぱにいつて、硬化された組成物のガラス転移温度は、しかしながらその対応する共単量体から得られるホモポリマーのガラス転移温度ならびに該共単量体の配合量にしたがつて変化した。

これらは熱硬化性があるので硬化された樹脂は熱可塑性のポリスルホンに比べてはるかに改良された環境応力割れ抵抗と、加熱時におけるさらにすぐれた寸法安定性を示した。

表 値

代表的なPSPF-VR/多官能共単量体結合剤系の無熱および機械的性質			(b), (c)	
(a)		(d)	(e)	(f)
共単量体	ジビニルベンゼン (174)	ジビニルベンゼン (174)	ジビニルベンゼン (174)	エチレンジメタクリレート (174)
PSPF-VR, 未硬化型	0.17	0.17	0.17	0.16
R.V. d ₆ /p	無色透明	無色透明	無色透明	無色透明
色	透明	透明	透明	透明
T _g , °C	170	165	115	148
モジュラス, 250°C	800	450	400	1,050
psi				
引張強さ, psi	11,300	4,690	11,400	5,530
引張りのモジュラス	315	325	355	310
psi × 10 ⁻⁶				
降伏時の伸び率, %	---	---	5.5	---
破壊時の伸び率, %	6.0	2.5	5.8	1.9
破断による断面積	4.4	5	1.4	20
ft. ² /in ²				

表 値 (続き)

(d)		(e)	
共単量体	トリメチロールプロパントリメタクリレート (174)	スチレン/ジビニルベンゼン (185/154)	スチレン/重合ブースター (144/134)
PSPF-VR, 未硬化型	0.16	0.17	0.17
R.V. d ₆ /p	無色透明	無色透明	無色透明
色	透明	透明	透明
T _g , °C	160	155	165
モジュラス, 250°C	310	1,230	380
psi			
引張強さ, psi	4,560	12,100	8,120
引張りのモジュラス	313	342	315
psi × 10 ⁻⁶			
降伏時の伸び率, %	---	---	---
破壊時の伸び率, %	1.7	6.5	3.5
破断による断面積	6	2.4	28
ft. ² /in ²			

表 値 の 説 明

(注)

- (a) ポリスルホン-ビニル反応性樹脂
 (b) 過酸化物により硬化
 (c) どの試料もすべて特に断らない限り160°Cで圧縮成形により硬化した。
 (d) 加えられた共単量体の重量%
 (e) 10分間200°Cで硬化を行った
 (f) ビニル基が懸垂しているものおよび末端にあるものの何れをももっている重合ブースター
 (g) 透明度は相当変化することがありうる。

実施例14

最初の分子量が種々異なるポリスルホン-ビニル反応性樹脂を用いて、架橋結合密度やポリスルホンブロックの長さが種々異なるポリスルホン-ビニル反応性共単量体結合剤系をつくることことができる。下表IXに上述の関係を除けば全く同一のものとなる3種類の組成物についてその諸性質への影響が示されている。(ビニル末端キヤンパ化された

ヒドロキシル基を末端に有するポリスルホンは実施例1に記載の如くビスフェノールAと4,4'-ジクロルジフェニルスルホンとからつくられた)。硬化されたものの機械的性質はどれも同様である。しかしながら環境応力割れ抵抗と200°Cでの残留モジュラスはポリスルホン-ビニル反応性樹脂の最初の分子量が小さいほど良好であり、このことは架橋結合密度が増加するものと予想される方向とよく一致している。ポリスルホン-ビニル反応性樹脂とスチレン単量体とはあらゆる比率で混和しうるから、この結合剤系は配合されるスチレンの相対量次第でサラサラした粉、柔かい塊り、糊状物、または溶液の状態になる。予め得たデータにより、何れの場合にも共重合体が得られることが分つた。この共重合体のガラス転移温度は硬化樹脂中のポリスチレンブロックが増加するにつれ低下した。ポリスチレン含有量が10, 17.4および30%(最初に使用したスチレン単量体から算出して)の時の共重合体のガラス転移温度はそれぞれ145°, 140°, および130°であ

ることが分つた。下表 IX に示したようにジビニルベンゼンの添加は T_gを高めることになるが機械的性質に対して何らの悪影響をもたらすものではない。

表 IX

PSP-VR/スチレン結合剤系		PSP-VRの最初の分子量の影響	
(a)	(b)	(c)	(d)
PSP-VR, R. V. dl/g	0.17	0.25	0.37
T _g , °C	140	155	145
モジュラス, 200°C, psi	340	200	90
引張強さ, psi	10,400	10,000	10,400
引張りのモジュラス psi × 10 ⁻⁶	299	284	276
降伏時の伸び率, %	---	---	5.5
破壊時の伸び率, %	8	5	7
歪みによる衝撃値 ft.-lb/in ²	34	15	15

表 IX の説明

(註)

- いずれもビニルベンジロキソ基を有するポリスルホン-ビニル反応性樹脂
- ポリスルホン-ビニル反応性樹脂
- どの配合も17.4重量%のステレン単量体を含む
- 160°Cで圧縮成形により硬化

実施例 15

ポリスルホン-ビニル反応性樹脂/共単量体結合剤系中では常温下そのバツクボーンの移動性が制限を受けていないので電子線照射により容易に架橋結合が生ずる。(ビニル末端キャップ化されたヒドロキシル基を末端に有するポリスルホンは実施例 1 に記載の如くビスフェノール A と 4,4'-ジクロロジフェニルスルホンとからつくられた)。照射されたもののいくつかについてその諸性質を次の表 X および Y に示す。標準的なポリスルホン(ユニオンカーバイド コーポレーション、P-1700)は同じ条件の下で、共単量体を添加し

た場合も添加しない場合も架橋結合を全く生じないらしいことが分つた。MRAD は放射線量の単位でもつて Meg Rad のことであり、Rad は 100 erg/g である。

表 X
(a) PSF-VR/共単量体結合剤系
電子線照射により硬化されたPSF-VR/共単量体結合剤系

PSF-VR ^(a) R.V.	0.21 (60)	0.35 (60)	0.35 (60)	0.35 (60)	0.35 (60)
共単量体 ^(c)	NGD (30)	DB (30)	スチレン (40)	DB (10)	スチレン (30)
放射線量, MRAD ^(d)	20	20	20	20	20
ゲル含有量, %	59	57	60	60	53
色	黄色	淡黄色	希黄色	透明	淡黄色
透明度	曇る	僅かに曇る	透明	透明	僅かに曇る
機械的強度	堅くて強い	堅くてかなり強い	堅くてかなり強い	堅くてかなり強い	堅くてかなり強い

(a) メタクリロキシエチル基で末端キャップされたポリスルホン-ビニル反応性樹脂

(b) 重量%

(c) NGD=ネオペンチルグリコリレート; DB=ジビニルベンゼン

(d) 放射線量の単位

表 XI

(a) PSF-VR/共単量体結合剤系の硬化に対する放射線量の影響

放射線量, MRAD	5	10	15	20
ゲル含有量, %	54	65	67	64
膨潤指数 ^(b)	3.48	2.93	2.92	3.3
T _g , °C	145	155	145	150
モジュラス, 300°C	690	600	670	570

psi

(註)

(a) メタクリロキシエチル基を末端に有するポリスルホン-ビニル反応性樹脂。
R.V. 0.35; 共単量体はネオペンチルグリコリレート (30%)
とスチレン (10%)

(b) 抽出可能物に対して補正したもの

放射線量が5~20 Mrad 以内では被照射試料の架橋結合密度に有意の相違が見られなかった。このことは上掲の表XIの実験データにより支持されるように、架橋結合密度が膨潤指数および300°Cの残留モジュラスによつて表わされている。

反応性末端基を有するポリスルホン-ビニル反応性樹脂は架橋結合のために必要である。このビニル反応性末端基なしではポリスルホンのみか、またはこれに共単量体を加えても架橋結合は生じないであろう。

上記の被照射試料の架橋結合度がやや低いこと(ゲル含有量70%まで)は少なくとも部分的には、使用したポリスルホン-ビニル反応性樹脂への末端キャップ化が完全でなかったことによるものと信ぜられる。分光分析によるデータから、可溶分はすべてポリスルホンであり、ポリスチレンは全く検出できなかったことが明らかにされた。

実施例16

光の増感剤を添加するとポリスルホン-ビニル

反応性樹脂/共単量体結合剤系は光硬化性となるが無臭ポリスルホンがU.V.吸収性であることはよく知られている。ベンゾフェノンとエチルアクリレートとを含有するポリスルホン-ビニル反応性樹脂フィルムをリンデU.V.硬化装置を用い照射時間を種々にとつて照射した。その結果をまとめて下段XIIに示した。(ビニル末端キャップ化されたヒドロキシ基を末端に有するポリスルホンは実施例1に記載の如くビスフェノールAと4,4'-ジクロロルジフェニルスルホンとからつくられた)。

表 XII

PSP-VR/共単量体結合剤系のU.V.照射による硬化 (a)

放射線照射量	3	6	12
ゲル含有量, %	18	27	50
外観	清澄透明	清澄透明	清澄透明
機械的強度	かなり強靱	かなり強靱	可撓性で強靱
アセトンにより誘起される応力割れに対する抵抗	不良〜やや良	かなり良	良

(註)

(a) ビニルベンゾキシキネン系端基を有するポリスルホン-ビニル反応性樹脂、R.V. 0.37 (80%)、エチルアクリレート (19%)、ベンゾフェノン (1%)、U.V. で硬化の際にはU.V. 強度が必要

(b) 100 ft/min のコンベヤ速度で通過させその通過させた回数で表わす

- ビニル反応性樹脂の環境応力割れに対する抵抗はそれらの樹脂の膨潤指数と関係があるので下表XIIIに示されたデータによりこのような効果が明瞭に示されている。架橋結合密度はポリスルホン-ビニル反応性樹脂の最初の分子量が小さいものほど増大しそのことはまた膨潤指数が低下することに見られる。この環境応力割れに対する抵抗の測定には試料に、溶媒を飽和した綿片を付着させた環境下に一定の応力水準を保ちつつ行つた。

表 XIII

環境応力割れに対する抵抗架橋結合密度

PSP-VR, R.V. (82)	(a)	(b)	(c)	(d)
共単量体 (1.7)	0.17	0.25	0.37	0.37
抽出可能物, %	6.11	21.68	29.97	29.97
膨潤指数	264	577	925	925
破壊までの時間				
トルエン	22 min	150 sec	10 sec	10 sec
トリクロルエチレン	15 min	7 min	5 min	5 min
アセトン	25 min	75 sec	20 sec	20 sec

特開昭59-12930(45)

フィルム of 厚味 (約10ミル) のために、得られた架橋結合の度合は12回通過させた後でもなま比較的 low かつた。しかしながらこのように部分的に硬化された試料が可撓性で強靱であり、環境応力割れに対する抵抗がはつきり良くなることが分つた。したがってポリスルホン-ビニル反応性樹脂と一しよに共単量体を使用すると(1)在来慣用の方法により配合物を硬化させしること、(2)共単量体の広範囲の選択により性質の改変を行ないしること、また(3)種々の目的用途の領域に対しコスト対性能に関する必要条件の関係を適合させるのに融通をきかせしるといつたような多くの利点を得られる。

実施例 17

架橋結合が生ずると、ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は、ポリスルホン-シラン反応性樹脂と同様に、通常のポリスルホンよりも環境応力割れに対する著しく向上した抵抗を発揮する。その向上の程度は硬化された材質の架橋結合密度の増大と通常並行する。一連の硬化されたポリスルホン

表 XIV の説明

(註)

- (a) ビニルベンジロキシ末端基を有するポリスルホン-ビニル反応性樹脂
(b) 重量%
(c) 100 からゲル含有量%を引いたもの
(d) 抽出可能物に対して補正したもの

実施例 18

硬化ポリスルホン-ビニル反応性コモノマー組成物の耐環境応力亀裂性も、用いたコモノマーの種類と添加量とに左右された(ビニルで末端キャップしたヒドロキシ末端基のポリスルホンは、例1に記載したと同様にビスフェノールAと4,4'-ジクロロジフェニルスルホンとから製造した)。下記の表 XIV に、トルエン及びトリクロロエチレン中での20種の異なる種類のマトリックスの耐環境応力亀裂性能を減少順に示す。これらの検討したもののうち、より有効な3種のコモノマーはジビニルベンゼン、アクリロニトリル及びブタジレンであつた。ポリスルホン-ビニルのみの反応性樹脂も橋かけ時に良好に反応し、そして橋かけポリスルホン-シラン反応性樹脂に匹敵する。使用コモノマーがブタジレンの場合、硬化物質の溶媒に帰する応力亀裂抵抗性は、コモノマーの添加量の増加とともに低下した。

表 XIV

耐環境応力亀裂性とコモノマーの種類

コモノマーの種類 (a)	トルエン		トリクロロエチレン	
	抽出物 の % (b)	膨張 率 (c)	応力 (psi) (d)	切断時間 (分) (e)
ブタジレン (18.5)	3.9	1.70	2,000	>60
ジビニルベンゼン (15.4)	8.3	3.53	4,000	4
なし (e)	13.5	2.78	2,000	25
ジビニルベンゼン (17.4)	3.5	1.96	2,000	>60
ジビニルベンゼン (17.4)	3.5	1.96	2,000	18
ジビニルベンゼン (17.4)	3.5	1.96	2,000	5
アクリロニトリル (17.4)	3.5	2.38	1,000	>90
エチレンジメタクリレート (17.4)	4.9	1.92	1,000	2,000
ブタジレン (9)	5.4	2.50	1,000	30
ブタジレン (13.4) (e)	5.3	2.72	2,000	23
ブタジレン (17.4)	8.2	2.73	1,000	2
エチレンジメタクリレート (17.4)	8.1	2.79	1,000	22
2-クロロベンゾキシラート (17.4)	11.6	2.83	1,000	10
メチルメタクリレート (17.4)	8.8	3.15	1,000	7
2-エチルヘキシラート (17.4)	8.2	3.08	1,000	5
2-メチルブチラート (17.4)	6.0	2.98	1,000	4 1/2
ジブチルジフェニラート (17.4)	8.2	2.54	1,000	4
ヒトキシプロピルグリレート (17.4)	11.0	2.96	1,000	4 1/2
ブタジレン (29.4)	5.9	3.11	1,000	3 1/2
エチレンジメタクリレート (17.4)	20.4	4.20	1,000	3
トリメチルアミンメタクリレート (17.4)	8.2	2.15	1,000	2 1/2
P8F P-1700 ^(f)	可溶性	--	200	1/6

(注)

(a) 硬化前の供給原料中に存在する重量%。

(b) 抽出物について算出した。

(c) 275°Cで硬化したポリスルホン-ビニル反応性樹脂。

(d) 200°Cで硬化。

(e) 14.5%の橋かけ増強剤も含む。

(f) ポリスルホンP-1700 (ユニオン・カーバイド)。

実施例 19

ポリスルホン-ビニル反応性樹脂(アクリルオキシエトキシ末端基、初期換算粘度0.23)とスチレンとのモノクロロベンゼン中での溶液重合を行なつて、備かけが早まる傾向を部分的に小さくしようとした。しかし、供給原料中のPSP-VRの重量%が30%を超えると、通常完全なゲル化が生じた。供給原料中12.5~30%の間のポリスルホン-ビニル反応性樹脂の添加では、部分的にゲル化した生成物を生じた。さらに、12.5%以下のポリスルホン-ビニル反応性樹脂の添加量で可溶性共重合体を製造した。二、三の可溶性共重合体の特性を下記の表XVに示す。これらの共重合体の組成は元素分析により測定した。いずれの場合も、ポリスルホン-ビニル反応性樹脂は供給原料中よりも共重合体中に多く存在していた。これらはメチルエチルケトン又はトルエンに可溶であるが、この両者はポリスルホン-ビニル反応性重合体の溶媒ではない。生成物の分子量は、ポリスルホン-ビニル反応性樹脂/スチレンの仕込み

表 XV

PSP-VR ^(a) とスチレンとの溶液共重合		PSP-VR ^(a) とスチレンとの溶液共重合		PSP-VR ^(a) とスチレンとの溶液共重合		PSP-VR ^(a) とスチレンとの溶液共重合		PSP-VR ^(a) とスチレンとの溶液共重合		PSP-VR ^(a) とスチレンとの溶液共重合	
供給原料中のPSP-VR ^(a) /スチレンの重量比	0/100	5/95	7.5/92.5	10/90	12.5/87.5	供給原料中のPSP-VR ^(a) /スチレンの重量比	0/100	5/95	7.5/92.5	10/90	12.5/87.5
共重合体中のPSP-VR ^(a) /ポリスチレン ^(b) の重量比	0/10	9.27/90.73	16.4/83.6	14.9/85.1	24.7/75.3	共重合体中のPSP-VR ^(a) /ポリスチレン ^(b) の重量比	0/10	9.27/90.73	16.4/83.6	14.9/85.1	24.7/75.3
換算粘度(R.V.) ^(c)	0.51	0.58	0.61	0.70	1.06	換算粘度(R.V.) ^(c)	0.51	0.58	0.61	0.70	1.06
転化率(%)	48	49	48	55	50	転化率(%)	48	49	48	55	50

(a) アクリロキシエトキシ末端基のポリスルホン-ビニル反応性樹脂; 相対粘度(R.V.)0.23

(b) 元素分析で測定した共重合体の組成

(c) クロロホルム中25℃で測定

比が増すにつれて急上昇した。これらの熱可塑性樹脂を圧縮成形して透明又はやや不透明のプラスチックにすることができるが、これらは通常脆く、そしてポリスチレンに似ている。

ポリスルホン-ビニル反応性樹脂と共重合することにより、ポリスチレンのガラス転移温度を上げる利点は少ないことが判明した。予備的DSCのデータは、この共重合体のガラス転移温度がこの程度のポリスルホン-ビニル反応性成分ではポリスチレンのガラス転移温度(T_g 100℃)よりもわずかに上昇せず、実質的な上昇はポリスルホン-ビニル反応性成分の高添加量でのみ達成された。

実施例 20

数種のガラスマウント強化ポリスルホン-ビニル反応性積層体を製造した。

(ビニル末端でキャップしたヒドロキシ末端基のポリスルホンは、実施例1に記載したと同様にビスフェノールAと4,4'-ジクロロジフェニルスルホンとから製造した)。2種のガラスマウント強化ポリスルホン-ビニル反応性積層体の機械的性質を、商業用の耐食性ポリエステル樹脂(アイシーアイアトラック(ICI Atzac) 382-05A)と配合して得た積層体と比較した。得られた結果を下記の表XVIに示す。仕上処理した積層体は良好な機械的強さに加えて、商業用材料に匹敵する極めて光沢のある滑らかな表面を呈した。ビニルベンゾキシで末端キャップした換算粘度0.17のポリスルホン-ビニル反応性樹脂から製造した積層体では、極めて高い加熱撓み温度が得られた(この結果は、この特定の樹脂によつて達成される高い備かけ密度に基づくものと考えられる)。

ガラスマウント強化ポリスルホン-ビニル反応性

積層体のうちの1種の電気的性質を、商業用ポリエステル樹脂（フリーマン・スチポール（Freeman Stytool）- 2995）で製造した積層体と比較して下記の表XVIに示す。両マトリックス樹脂の性能は優れている。

表 XVI

ガラスマウント^(a)強化積層体の電気的性質

マトリックス樹脂 ^(b)	PSP-VR ^(c) メタクリルオキシエトキシ (未硬化、換算粘度0.20)	フリーマン・ スチポール 2995
ガラス(ブライ)の%	28(4)	28(4)
耐電圧 (volts/mil)	359	194
体積抵抗率 (Ohm-cm $\times 10^{-10}$)	0.6	1.1
耐電圧線 (80サイクル) (10 ³ サイクル)	0.00325 0.00283	0.00599 0.00579
耐電率 (80サイクル) (10 ³ サイクル)	4.90 4.88	5.63 5.56
耐アーク性 (秒)	167	182

注 (a) ビトロ・フレックス630Dの1インチ細断ストランドマウント。

(b) スチレン単量体に溶解。

(c) ポリスルホン-ビニル反応性樹脂。

表 XVII

ガラスマウント^(a)強化積層体の機械的性質

マトリックス樹脂 ^(b)	PSP-VR ^(c) (ビニルベンジ ルオキシ, 0.17)	PSP-VR ^(c) (メタクリルオキシ エトキシ, 0.21)	アトラックス社 382-05A
ガラス(ブライ)の%	29	30	28
SP, gr.	1.82	1.85	1.81
引張り強さ (psi)	14,300	14,400	11,900
引張り弾性 ($\times 10^{-6}$ psi)	1.01	0.89	0.83
伸び率 (%)	1.69	1.79	1.81
曲げ強さ (psi)	24,700	28,700	27,600
曲げ弾性 ($\times 10^{-6}$ psi)	1.48	1.38	1.55
アイゾット衝撃強さ (切欠きの ft.-lb/in.)	13.5	15.0	13.9
圧縮強さ (psi)	15,900	14,000	14,100
圧縮弾性 ($\times 10^{-6}$ psi)	1.98	1.96	1.60
264psiでの加熱変形温度 (°C)	276°-305°	258° (6mil, def.)	258° (2mil, def.)

注 (a) ビトロ・フレックス (Vitro-Flex) 630の1インチ細断ストランドマウント。

(b) スチレン単量体に溶解。

(c) ポリスルホン-ビニル反応性樹脂。

特開昭59- 12930 (48)

下記の例21及び22はポリスルホン-ビニル反応性樹脂の調製を説明する。

実施例 21

換算密度 (R. V.) 0.22 dg/g (クロロホルム中25°Cで測定) 及び数平均分子量 11,590を有するメタクリルオキシエトキシで末端キャップしたポリスルホン-ビニル反応性樹脂をジクミルペルオキシドの存在下に熱的に処理して、硬化組合体組成の高分子量重合体を製造した (ビニル末端でキャップしたヒドロキシル末端基のポリスルホンは、実施例1に記載したと同様にビスフェノールAと4,4'-ジクロロジフェニルスルホンとから製造した)。得られたデータを表XVIIIに示す。

表 XⅧ		表 XⅧ	
成形方法	T (°C)	t (分)	結 果
圧縮成形	190°	30	2 換算粘度は0.65dl/gまで改良
圧縮成形	220°	10	2 橋かけされ、CHCl ₃ 中にはもはや不溶
圧縮成形	190°	30	2%と1%TAO (b) 同 上
圧縮成形	(I) 190° (II) 220°	(I) 30 (II) 12	2%と1%TAO 高度に橋かけされ、CHCl ₃ 中には不溶

注

(a) ヘキササン溶液から濃縮させることにより重合し、続いて真空乾燥してヘキササンを除去した。

(b) 橋かけ増強剤のトリアリルシアヌラート

表 XⅨ		表 XⅨ	
開始剤の種類	開始剤添加量 (重量%)	成 形 T (°C) t (分)	結 果
ジクミルペルオキシド	1	220° 10	橋かけされ、CHCl ₃ 中 にはもはや不溶
ジクミルペルオキシド TAO (a)	1 1	220° 10	橋かけされ、アセトンに 対する耐反力増強性が向上
ビュルトリス(1-ブチルペルオキシ) シラン	1	220° 10	橋かけされ、アセトンに 対する耐反力増強性が向上
2,5-ジメチル-2,5-ビス(1- ブチルペルオキシ)ヘキサセン-3	1	220° 10	橋かけされ、耐反力増強 性が向上

注

(a) トリアリルシアヌラート

実施例 2 2

B. V. 0.37 dl/g (クロロホルム中25℃で測定)を有するビニルベンジルオキシで末端キャップしたポリスルホン-ビニル反応性樹脂をラジカル開始剤の存在下に高められた温度で圧縮成形して、橋かけポリアリアルエーテル組成物を製造した(ビニルで末端キャップしたヒドロキシ末端基のポリスルホンは、実施例1に記載したと同様にビスフェノールAと4,4'-ジクロロジフェニルスルホンとから製造した)。得られたデータを表XⅨに示す。

実施例 2 3

クォーター・ドラフツ、機械的攪拌機、冷却器、温度計及びアルゴン導入口を取付けた500mlの三口フラスコに、ヒドロキシ末端基のスルホンオリゴマー(分子量5,580)20g(0.0036モル)及びジメチルスルホキシド100mlを仕込んだ(ヒドロキシ末端基のポリスルホンは、実施例1に記載したと同様にビスフェノールAと4,4'-ジクロロジフェニルスルホンとから製造した)。この混合物を90℃に加熱して均一溶液とした。その後、NaOH溶液1ml(28.8%、0.0072モル当量)をベンゼン25mlと共に導入した。約115℃で共沸蒸留を開始し、そして水が生じなくなるまで蒸留し続けると、合計2mlの水が回収された。反応容器の温度を135℃に上げ、そしてジメチルスルホキシド5ml中に溶かした塩化アリル3.8g(0.05モル)の溶液を加えた。反応媒体は淡いコハク色に変わるが、この溶液を45分間にわたって125~130℃の間の温度に保つ。室温まで冷却した時点で塩を除去する。溶液を大過剰

のイソプロパノール中に注ぎ、そして白色綿毛状の固体を回収した。収率は98% (19.7g)以上の好成績であつた。この生成物はクロホルム中25℃で0.18 dl/gの換算粘度を示した。OH₂から作成したフィルムの赤外スペクトルは、得られたスルホンオリゴマーがヒドロキシ末端基を有さないことを示した。この生成物はアロキシン(アリルオキシ)で末端キャップしたポリスルホン-ビニル反応性樹脂(オリゴマー)であつた。

実施例 24

例 23 に記載したと同様の装置を用いたが、下記出発物質及び反応剤を使用した。

ヒドロキシ末端基のポリスルホン (分子量 39,000)	39g (0.001モル)
KOH (11.2%の溶液状)	0.112g (0.002モル)
ジメチルスルホキシド	200ml
ベンゼン	80ml
塩化アリル	1.147g (0.015モル)

(ヒドロキシ末端基のポリスルホンは、実施例 1 に記載したと同様にビスフェノール A と 4,4-

する。乾燥した混合物を、電気加熱した油圧プレスにより、24.0℃で15分周期で成形した。得られたブラックはクロホルムに部分的に可溶であり、そして橋かけされたゲルの存在が認められた。

実施例 27

実施例 23 で製造したアロキシン末端基のポリスルホン樹脂及びアルミニウム製 Q 形パネルを用いて、アルミニウム-ポリスルホン-アルミニウムの積層板を製造した。実施例 26 に記載したと同じ方法でそれぞれ 2,5-ジメチル-2,5-ビス(トリメチルシリルペルオキシ)ヘキササン及びトリアリルシアラート 2%を加えることによつて、ポリスルホン-ビニル反応性樹脂の接着層を硬化した。仕上がった積層板は、インストロン試験機を用いて毎分1インチのクロスヘッド速度で T 形剥離試験について測定した。得られた値は 5~6 lb/in. であつた。標準的ポリスルホンから製造した積層板は、同じ条件下で 2 lb/in. 以下の剥離強度を示した。

ジクロロジフェニルスルホンとから製造した)。末端キャップ化反応及び生成物の分離は、実施例 23 で用いた方法に従つて行なつた。白色綿毛状のポリスルホン-ビニル反応性重合体 38g を回収した。この生成物はクロホルム中 25℃で 0.58 dl/g の換算粘度を示した。

実施例 25

実施例 23 で製造したアロキシン末端でキャップしたポリスルホン樹脂 10g を 2 枚のアルミニウム箔のシート間に挟み、そしてこの集成体を 15 分間にわたつて 240℃で加圧した。T 形剥離試験の結果、アルミニウム箔とポリスルホンとの間の剥離強度は 4~8 lb/in. であつた。

実施例 26

ヘキササンにそれぞれ 2,5-ジメチル-2,5-ビス(トリメチルシリルペルオキシ)ヘキササン及びトリアリルシアラート 0.1g を溶かした溶液を、実施例 23 で製造したアロキシン末端でキャップしたスルホンオリゴマーと十分に混合した。十分に混合した時点でヘキササンを 50℃で真空下に除去

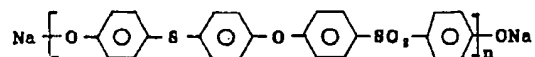
実施例 28

実施例 23 で製造したアロキシン末端基のポリスルホン樹脂を 210℃で厚さ 2.5mm のブラックに成形した。次いで、上記ブラック及びチタン棒 (1×4×5mm) を用いて一組の重ね剪断継手を作成した。ペルオキシド開始剤であるビニルトリス(4-ブチルペルオキシ)シランを用いて、ポリスルホン-ビニル反応性樹脂層及びチタン棒材の両方の表面を下塗りした。硬化は 230℃で 10 分間周期で行なつた。上記の継手の重ね剪断強度を測定したところ 880 psi であつた。

実施例 29

機械的攪拌機、ウォータートラップ、滴下ロート、温度計及びアルゴン導入口を取付けた 2 l の四ツ口フラスコに、4,4'-チオジフェノール 174.62g (0.8モル)、DM80 500 ml、及びモノクロロベンゼン 700 ml を仕込んだ。75℃で溶解した後、NaOH (純度 98.5%) 64.96g 及び蒸留水 75 ml を含むアルカリ性溶液を導入し、水が生成しなくなるまで共沸蒸留を行なつた。4,4-

ジクロロジフエニルスルホン 215.95g (0.753モル)を含む加熱した乾燥モノクロロベンゼン⁵⁰溶液を導入した。この重合反応を165℃で90分間保持した。その後、石炭酸ナトリウム末端基の濃度を滴定により測定した。重合体は下記の構造式を有していた。

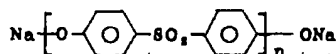


この重合体は、実施例1の方法により塩化アリルを用いて、石炭酸ナトリウムを経てアリル基で末端キャップした。

実施例30

機械的攪拌機、ウォータートラップ、滴下ロート、温度計及びアルゴン導入口を取付けた2ℓの四ツ口フラスコに、p,p'-ビスフェノール 74.49g (0.4モル)、モノクロロベンゼン 350ml及びDM80 275mlを仕込んだ。70℃で溶解した後、NaOH (純度98.5%) 32.48g及び蒸留水 37.5mlを含むアルカリ性溶液を加えた。反応媒体の温度が155℃に達し、留出物が合計382.5g回収さ

g (0.8モル)及び蒸留水 37.5mlを含むアルカリ性溶液を導入した。反応媒体の温度が155℃に達し、留出物が合計290.4g回収されるまで、共沸蒸留を行なった。反応温度を140℃に下げ、そして乾燥モノクロロベンゼン 12mlにスルホン単量体 97.55g (0.34モル)を溶かした加熱溶液を加えた。加えた溶媒 44.18gを留去して、反応温度を165℃に上げた。反応物をこの温度で3時間保った。重合体は下記の構造式を有していた。

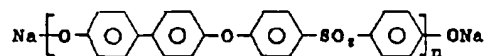


この重合体は、実施例2の方法により塩化ビニルベンジルを用いて、石炭酸ナトリウム末端基を経てビニルベンジル基で末端キャップした。

実施例32

攪拌機、温度計、滴下ロート、及びN₂導入管とウォータートラップ及び冷却器付きのラセン状精留器とを配置したY字管を取付けた500ccの四ツ口フラスコに、ビスフェノール-A 22.83g (0.1モル)、DM80 45ml及びトルエン 55mlを仕込んだ

れるまで、共沸蒸留を行なった。温度を140℃に下げ、そして乾燥モノクロロベンゼン 125mlにスルホン単量体 109.05g (0.38モル)を溶かした加熱溶液を迅速に導入した。その後、モノクロロベンゼンを留去することによつて反応温度を165℃に上げ、そしてこの温度に一夜保った。石炭酸ナトリウム末端基は滴定によつて測定した。重合体は下記の構造式を有していた。



この重合体は、実施例2の方法により塩化ビニルベンジルを用いて、石炭酸フェノール末端基を経てビニルベンジル基で末端キャップした。

実施例31

機械的攪拌機、ウォータートラップ、滴下ロート、温度計及びアルゴン導入口を取付けた1ℓの四ツ口フラスコに、4,4'-スルホニルジフェノール 101.12g (0.4モル)、モノクロロベンゼン 510ml及びDM80 250mlを仕込んだ。75℃で溶解した後、水酸化ナトリウム (純度98.5%) 1624

g。窒素により空気を置換し、そして49.94gのNaOH 16.02g (0.2モル)を加えた。この混合物を還流させて水分がなくなるまで水を除去し、次いでトルエンを留去して160℃のボット温度にした。この重合体は、実施例1の方法により塩化アリルを用いて、石炭酸ナトリウム末端基を経てアリル基で末端キャップした。

実施例33

実施例32と同じ装置及び方法を用いて、4,4'-ジヒドロキシジフエニルスルホン 25.03g (0.1モル)、DM80 60ml、トルエン 85ml及び49.90gのNaOH 16.04g (0.2モル)を反応させた。ビスフェノールジナトリウム塩を前記の通り反応させ、そして大半のトルエンを蒸留し、この混合物を冷却した。ビスフェノール8から誘導したこの重合体は、実施例1の方法により塩化アリルを用いて、石炭酸ナトリウム末端基を経てアリル基で末端キャップした。

実施例34

実施例32に記載したと同じ装置に、4,4'-ジ

ヒドロキシジフェニルスルホン 25.03 g (0.1 モル)、DMSO 70 ml 及びトルエン 100 ml を仕込んだ。N₂により空気を置換し、そして49.90%の NaOH 16.03 g (0.2 モル)を加えた。この混合物を還流させて水分がなくなるまで水を除き、次いでトルエンを留去して160℃のポット温度にした。4,4'-ジフルオロジフェニルスルホン 24.15 g (0.095 モル)と乾燥クロロベンゼン33 mlとの溶液を加えた。この混合物を攪拌しつつ160~170℃で2時間半にわたって加熱してオリゴマー化を完了させ、次いで130℃に冷却した。この重合体(ビスフェノールBポリエーテル)は、実施例2の方法により塩化ビニルベンジルを用いて、石炭酸ナトリウム末端基を経てビニルベンジル基で末端キャップした。

実施例 3 5

実施例 3 2 に記載したと同じ装置に、ビスフェノールA 22.83 g (0.1 モル)、DMSO 70 ml 及びトルエン 80 ml を仕込んだ。窒素により空気を置換し、そして5.048%の NaOH 15.85 g (0.2 モル)

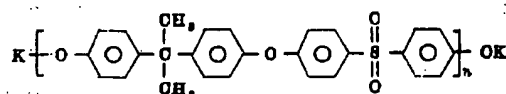
、42.8%の水酸化カリウム溶液 13.1 g (KOH 0.1 モル)、ジメチルスルホキシド 50 ml 及びベンゼン 6 ml を仕込み、そして反応系を窒素でバースして反応混合物上に不活性雰囲気を保った。混合物を3~4時間にわたって還流させて、反応混合物中にベンゼンとの共沸混合物として含まれる水を連続的に除去し、そして130~135℃でベンゼンを十分留去して、本質的に水を含まない2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのジカリウム塩及びジメチルスルホキシドからなる還流混合物を得た。この混合物を冷却し、そして4,4'-ジクロロジフェニルスルホン 14.35 g (0.05 モル)、続いて無水ジメチルスルホキシド 40 ml をいずれも窒素圧下に加えた。この混合物を130℃に加熱し、そして十分攪拌しつつ130~140℃で4~5時間保った。この粘稠なオレンジ色の溶液を水300 ml 中に注ぎ、そしてウォーリング・ブレンダー中で迅速に循環させた。得られる微粉砕された白色重合体を分別し、次いで真空加熱器中110℃で16時間乾燥した。収量は

をを加えた。この混合物を還流させて水分がなくなるまで水を除去し、次いでトルエンを留去して150℃のポット温度にした。4,4'-ジフルオロベンゾフェノン 20.51 g (0.095 モル)を乾燥クロロベンゼン20 ml に溶かした溶液を徐々に加えた。最終的に全量のジフルオロベンゾフェノンを加えると、重合体の粘度は極めて高くなつたが、約160℃で1時間半にわたって加熱し続けると粘度は若干低下した。この混合物を乾燥モノクロロベンゼンで希釈し、そして約140℃に冷却した。重合体(ビスフェノールA-ジフルオロベンゾフェノンポリエーテル)は、実施例2の方法により塩化ビニルベンジルを用いて、石炭酸ナトリウム末端基を経てビニルベンジル基で末端キャップした。

実施例 3 6

攪拌機、温度計、水冷型冷却器、及びベンゼンを満たしたダイーン・スターク水分トラップを取付けた250 ml のフラスコに、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン 11.42 g (0.05 モル)

22.2 g (10.0%)であり、そして残留塩基の滴定から反応は99%完全であつた。重合体は下記の構造式を有していた。

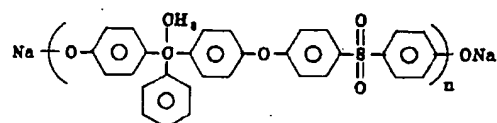


この重合体は、実施例1の方法により塩化アリルを用いて、石炭酸カリウム末端基を経てアリル基でキャップした。

実施例 3 7

この例は実施例36の方法を用いて行なつたが、ただし、2価フェノールとして1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン(アセトフェノンのビスフェノール)を用いた。反応時間は130~140℃で10時間であり、そしてクロロホルム中での換算粘度は0.54であつた。反応の最後に、ジメチルスルホキシド6 ml に塩化メチル 0.5 g を溶かした溶液を90~100℃に加えて、未反応のアリールオキシド末端基をより安定なアリールメチルエーテル末端基に変えた。

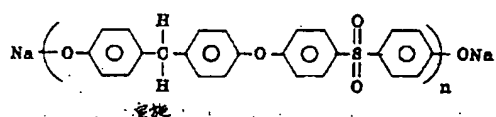
この重合体は下記の構造式を有していた。



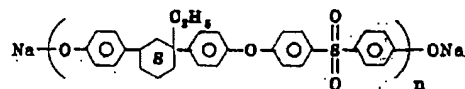
この重合体は、実施例2の方法により塩化ビニルベンジルを用いて、石炭酸ナトリウムを経てビニルベンジル基で末端キャップした。

実施例38

実施例36の方法を用いてこの例を行なったが、ただし、用いた2価フェノールは4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタンであり、そして反応温度及び時間はそれぞれ130～135℃及び7時間であつた。この重合体は下記の構造式を有していた。



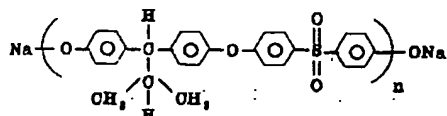
この重合体は、例2の方法により塩化ビニルベンジルを用いて、石炭酸ナトリウム末端基を経てビニルベンジル基で末端キャップした。



この重合体は、実施例1の方法により塩化アリルを用い、石炭酸ナトリウム末端基を経てアリル基で末端キャップした。

実施例41

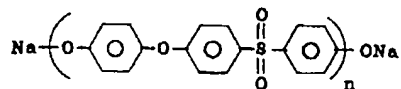
実施例36の方法を用いてこの例を行なったが、ただし、2価フェノールは1,1'-ビス(ヒドロキシフェニル)-2,2'-ジメチルエタン(すなわち、イソブチルアルデヒドのビスフェノール)であつた。反応は130～135℃で7時間行なつた。この重合体は下記の構造式を有していた。



この重合体は、実施例1の方法により塩化アリルを用いて、石炭酸ナトリウム末端基を経てアリル基で末端キャップした。

実施例39

実施例36の方法を用いてこの例を行なったが、ただし、2価フェノールとしてヒドロキノンを用い、そして反応は130～140℃で6時間行なつた。この重合体は下記の構造式を有していた。



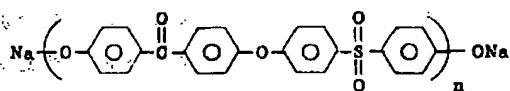
この重合体は、実施例1の方法により塩化アリルを用いて、石炭酸ナトリウム末端基を経て末端キャップした。

実施例40

実施例36の方法を用いてこの例を行なったが、ただし、2価フェノールとして1,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-1-エチルシクロヘキサン(フェノール2モルとビニルシクロヘキセン1モルとの酸触媒化縮合で製造したビスフェノール)を用いた。反応は130～140℃で7時間行なつた。この重合体は下記の構造式を有していた。

実施例42

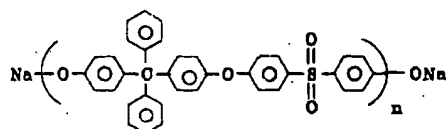
実施例36の方法を用いてこの例を行なったが、ただし、2価フェノールは4,4'-ジヒドロキシベンゾフェノンであつた。反応は135～145℃で4時間半行なつた。この重合体は下記の構造式を有していた。



この重合体は、実施例1の方法により塩化アリルを用いて、石炭酸ナトリウム末端基を経てアリル基で末端キャップした。

実施例43

実施例36の方法を用いてこの例を行なったが、ただし、2価フェノールは4,4'-(ジヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン(ベンゾフェノンのビスフェノール)であつた。反応は110～127℃で20分間行なつた。この重合体は下記の構造式を有していた。

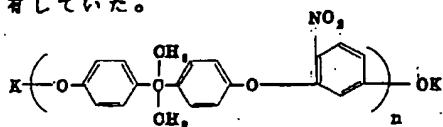


この重合体は、実施例2の方法により塩化ビニルベンジルを用いて、石炭酸ナトリウム末端基を経てビニルベンジル基で末端キャップした。

実施例44

500ccの反応フラスコ中で、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル24.28g(0.12モル)をジメチルスルホキシド160cc及びベンゼン45ccに溶かした溶液に、53.28%のKOH 25.27g(0.24モル)を窒素雰囲気下に加えた。攪拌及び窒素をゆつくり加えつつ、この混合物を還流させ、合計5時間にわたってデーン・スターク・トラップにより水を除去した。4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテルの固体カリウム塩と溶媒との混合物を室温まで冷却し、そして4,4'-ジクロロジフェニルスルホン34.46g(0.12モル)を加えた。次いで、反応混合物を3.5時間にわたって約130

して2,4-ジクロロニトロベンゼン23.04g(0.12モル)を加えた。若干の暗色化及び70℃までの温度の急上昇が認められた。この温度で約10分間保った後、粘度が著しく増加した。この混合物を3時間半にわたって約80℃に保ち、次いで塩化メチルを短時間で噴入させた。反応混合物をベンゼン40ccで希釈し、そしてダイフラスコで通過して塩を除去した。この重合体は下記の構造式を有していた。

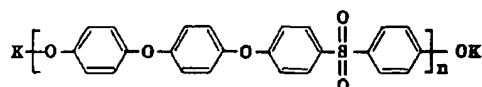


この重合体は、実施例5の方法により塩化ビニルベンジルを用いて、石炭酸カリウム末端基を経てビニルベンジル基で末端キャップした。

実施例46

この例では本質的に実施例29の方法を用いたが、一方の反応剤として下記の構造式を有するヘキサフルオロビスフェノール-Aのジカリウム塩を用いた。

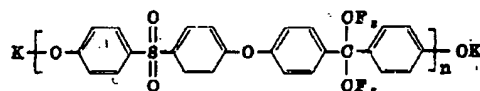
てに加温したが、この間にこの混合物は極めて粘稠になった。この混合物を110~120℃に冷却し、そして塩化メチルを短時間で噴入させて未反応のフェノキシド基をメチル化した。この重合体は下記の構造式を有していた。



この重合体は、実施例1の方法により塩化アリルを用いて、石炭酸カリウム末端基を経てアリル基で末端キャップした。

実施例45

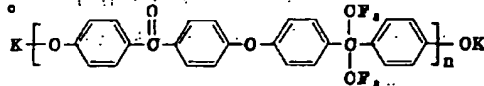
2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン27.4g(0.12モル)、ジメチルスルホキシド160cc及びベンゼン45ccの溶液に、53.28%のKOH水溶液25.27g(0.24モル)を加えた。この混合物を実施例44と同様に還流して水を除き、そしてジメチルスルホキシドに溶解した2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンの無水ジカリウム塩を確保した。この混合物を冷却し、そ



この重合体は、実施例2の方法により塩化ビニルベンジルを用いて、石炭酸カリウム末端基を経てビニルベンジル基で末端キャップした。

実施例47

実質的に実施例46の方法を用いてこの例を行なったが、ただし、4,4'-ジフルオロジフェニルスルホンを4,4'-ジフルオロベンゾフェノンに置きかえた。この重合体は下記の構造式を有していた。



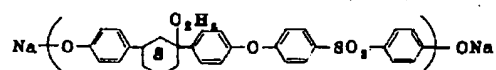
この重合体は、実施例2の方法により塩化ビニルベンジルを用いて、石炭酸カリウム末端基を経てビニルベンジル基で末端キャップした。

実施例48

攪拌機、ガス導入管、熱電対、蒸留トラップ及び還流冷却器を取付けた空気を含まない500cc

のフラスコに、ジメチルスルホキシド65g及び共沸混合物形成剤のクロロベンゼン200gを仕込んだ。ジメチルスルホキシドの対クロロベンゼン比は1:3.1であつた。次いで、1,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-1-エチルシクロヘキサン(フェノール2モルとビニルシクロヘキサン1モルとの酸酐化縮合で製造したビスフェノール)39.1g(0.1314モル)及び4,4'-ジクロロジフェニルスルホン37.7g(0.1314モル)を同時に反応フラスコに仕込み、このフラスコには直ちに窒素を吹込んで空気混入の危険性を防止した。その後、この溶液を約75℃に加熱し、そして水酸化ナトリウムの49%水溶液を滴下ロータから加えた。2つの液層が直ちに生成した。次いで、反応物を120℃に加熱したが、この時点で水-クロロベンゼン共沸混合物が反応系から溜出し始めた。温度を140℃まで徐々に上げつつ共沸混合物の蒸留を約30分間続けたが、この時点で系内の本質的にすべての水が除去された。1,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-1-エチル

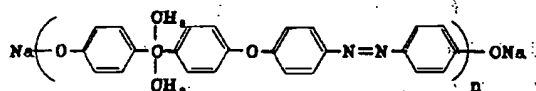
シクロヘキサンのジナトリウム塩は沈殿し、そして一層の水層が残った。次いで、温度を約170℃まで徐々に上げ、かつ約20分にわたって共沸混合物形成剤を溜去することにより、過剰のクロロベンゼンを除去した。この時点におけるジメチルスルホキシドの対クロロベンゼン比は4:1であつた。この比に達すると直ちに、高い反応温度のためかなりの重合が生じた。反応物の温度を約150~160℃に急激に下げ、そしてそのまま撹拌しつつ約1時間保った。ガス状の塩化メチルを導入し、もはや吸収しなくなるまで加えた。クロロベンゼンを加えることによつて、この混合物を希釈して固体分10~15%とした。この重合体は下記の構造式を有していた。



この重合体は、実施例2の方法により塩化ビニルベンジルを用いて、石炭酸ナトリウム末端基を経てビニルベンジル基で末端キャップした。

実施例49

実施例48を繰返したが、ただし、4,4'-ジクロロジフェニルスルホンの代りに4,4'-ジクロロアゾベンゼン32.0g(0.1314モル)を用いた。この重合体は下記の構造式を有していた。

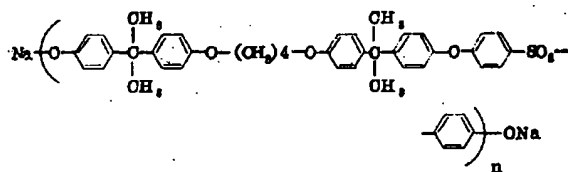


この重合体は、実施例1の方法により塩化アリルを用いて、石炭酸ナトリウム末端基を経てアリル基で末端キャップした。

実施例50

実施例48を繰返したが、ただし、1,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-1-エチルシクロヘキサンの代りにテトラメチレンビスフェノールA(フェノール2モルと1,4-ビス(p-イソプロペニルフェニル)ブタンとの縮合で製造したビスフェノール)25.5g(0.05モル)、対応する分子量の4,4'-ジクロロジフェニルスルホン(14.4g、0.05モル)及びアルカリ(12.46mo/g

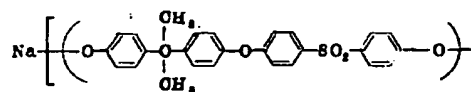
のもの8.1g、0.01モル)を用いた。この重合体は下記の構造を有していた。



この重合体は、実施例1の方法により塩化アリルを用いて、石炭酸ナトリウム末端基を経てアリル基で末端キャップした。

実施例51

実施例48を繰返したが、ただし、1,3-ビス(p-ヒドロキシフェニル)-1-エチルシクロヘキサンの代りに、テトラメチレンビスフェノールA16.8g(0.0329モル)に加えてビスフェノールA22.5g(0.0985モル)を用いた。重合体は下記の構造式を有していた。



間は55分間であり、そして接触圧のみを使用した。

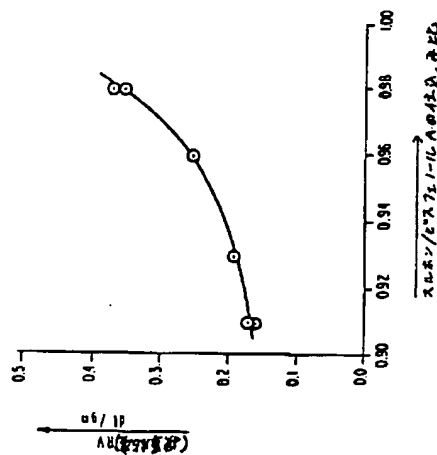
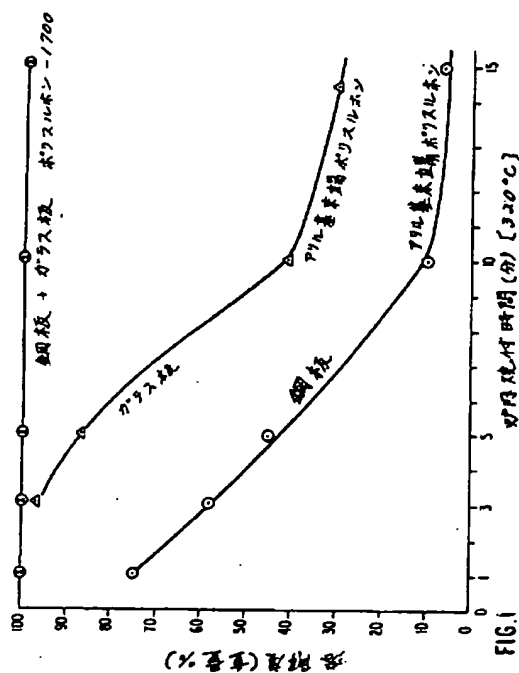
4. 図解の簡単な説明

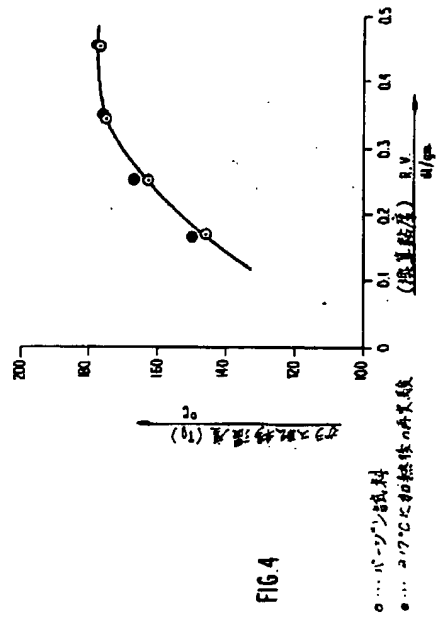
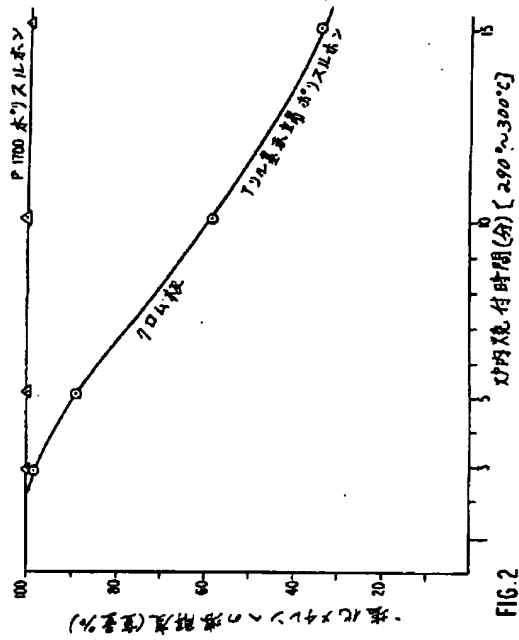
第1図および第2図は或る種の被覆基質についての塩化メチレンの溶解度曲線のグラフ、第3図は仕込み比対換算粘度のグラフ、および第4図がガラス転移温度対換算粘度のグラフである。

特許代理人 エムエスエム、カーバイド、コーポレーション

代理人 高木 六郎

代理人 高木 文生





昭 62. 7. 6 発行

手 続 補 正 書

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 58 年特許願第 116266 号(特開 昭 59-12930 号, 昭和 59 年 1 月 23 日 発行 公開特許公報 59-130 号掲載)については特許法第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。 3 (3)

昭和 62 年 7 月 8 日

特許庁長官 黒田 明 雄 殿

事件の表示 昭和 58 年 特 許 願 第 116,266 号

発明の名称 熱硬化性ポリメレン

Int. Cl. 4	識別記号	庁内整理番号
C08G 65/48		8016-4J
C08F 299/02		7102-4J
C08G 65/46		8016-4J
75/23		2102-4J
C08L 71/04		8016-4J
// B32B 27/00		7112-4F
27/20		
C08J 7/04		7206-4F

補正をする者 事件との関係 特許 出願人

名 称 ユニオン・カーバイド・コーポレーション

代 理 人

住 所 東京都港区西新橋1丁目18番6号 直宝ビル

氏 名 弁護士(6226) 高 木 六 郎

住 所 東京都港区西新橋1丁目18番6号 直宝ビル

氏 名 弁護士(6363) 高 木 文 生

補正命令の日付 昭和 年 月 日

(発出日) 昭和 年 月 日

補正の対象 明細書の特許請求の範囲の補正(詳細)

補正の内容 1. 特許請求の範囲を訂正しなおす。



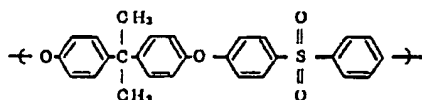
特許請求の範囲

1. 式:

Z-ポリアリーレンポリエーテル鎖+Z'

(式中、Z及びZ'はそれぞれ1個不飽和な部分であり、ポリアリーレンポリエーテル鎖は置換され、又は非置換である)を有することを特徴とする末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

2. ポリアリーレンポリエーテルが式:

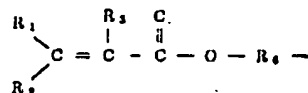
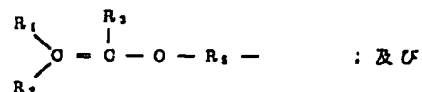
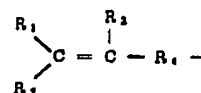


を有するくり返し単位より成る特許請求の範囲第1項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

3. Z及びZ'がそれぞれアルキレン、アラルキ

レン又はシクロアルキレンの部分である特許請求の範囲第1項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

4. Z及びZ'がそれぞれ:



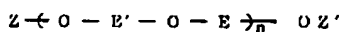
(式中、R₁、R₂及びR₃はそれぞれ水素か、炭素原子1ないし20個を有する脂肪族炭化水素基、炭素原子1ないし20個を有する脂肪族炭化水素基、又は芳香族基であり、R₄、R₅及びR₆はそれぞれ炭素原子1ないし20個を有する2価アル

キレン基、炭素原子 6 ないし 10 個を有する 2 価アリール基、又は炭素原子 3 ないし 8 個を有する 2 価シクロアルキレン基である)より成る群から選択される 1 価不飽和有機部分である特許請求の範囲第 1 項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

5. R_1 , R_2 及び R_3 がそれぞれ水素か、炭素原子 1 ないし 20 個を有するアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、炭素原子 3 ないし 8 個を有する脂環式基又は二環式基かである特許請求の範囲第 4 項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

6. R_4 , R_5 及び R_6 がそれぞれ炭素原子 1 ないし 8 個を有する 2 価アルキレン基である特許請求の範囲第 4 項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

7. 式:



(式中、 n は正数であり、 Z 及び Z' はそれぞれ 1 価不飽和有機部分であり、 E は 2 価フェノールの

ヒドロキシ基除去後の残基であり、 E' は 2 個の活性化ハロ置換基を有する芳香族化合物の該 2 個の活性化ハロ基除去後の残基であり、 E 及び E' により置わされる残基は非置換であるか、又は既に定義されている程度以上に置換している)を有する特許請求の範囲 1 項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

8. n が 2 ないし 300 である特許請求の範囲第 7 項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

9. Z 及び Z' がそれぞれアルキレン、アラルキレン、又はシクロアルキレンの部分である特許請求の範囲第 7 項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

10. E がヒドロキノン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-チオジフェニル、 p , p -ビフェノール、又はビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホンの残基であり、しかも E' が 4, 4'-ジハロジフェニルスルホン、4, 4'-ジハロベンゾフェノン、又は 4, 4'-ビス

(4-ハロフェニルスルホニル)ビフェニルの残基である特許請求の範囲第 6 項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

11. 式:



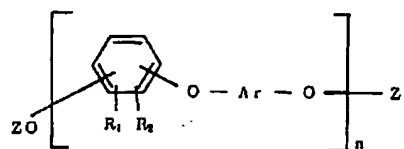
(式中、 n は正数であり、 Z 及び Z' はそれぞれ 1 価不飽和有機部分であり、 Ar は一つの $-O-Ar-$ 基から次のそれまでが同一であるか、又は異なることのできる 2 価芳香族基であつて、この場合、各 Ar 基は極端オキシ基に芳香族炭素原子を通して結合し、しかも Ar により置わされる芳香族基は置換され、あるいは非置換である)を有する特許請求の範囲第 1 項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

12. n が 2 ないし 300 である特許請求の範囲第 11 項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテル。

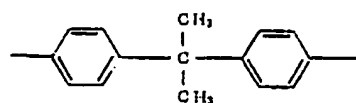
13. Z 及び Z' がそれぞれアルキレン、アラルキレン、又はシクロアルキレンの部分である特許請求の範囲第 11 項記載の末端キャップされたポリ

アリーレンポリエーテル。

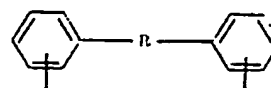
14. 式:



(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ水素か、炭素原子 1 ないし 4 個を有するアルキル、又は炭素原子 1 ないし 4 個を有するアルコキシかであり、 Ar はフェニレン、ナフチレン、ジフェニレン、



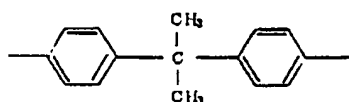
又は式:



(式中、Rは炭素原子1ないし8個を有する2価の脂肪族、環式脂肪族もしくは芳香脂肪族の基、
—O—, —S—, —SO—, —SO₂—, 又は—CO—で
ある)を有する基であり、Z及びZ'はそれぞれ1
価不飽和有機部分であり、nは約3ないし約200
の整数である)を有する特許請求の範囲第1項
記載の末端キヤップされたポリアリーレンポリ
エーテル。

15. Z及びZ'がそれぞれアルキレン、アラルキ
レン又はシクロアルキレンの部分である特許請求
の範囲第14項記載の末端キヤップされたポリア
リーレンポリエーテル。

16. Arが



である特許請求の範囲第14項記載の末端キヤッ
プされたポリアリーレンポリエーテル。

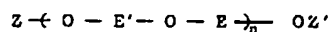
17. Arが、

22. 基材が繊維物質である特許請求の範囲第18
項記載の物品。

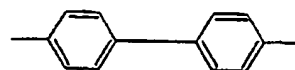
23. 繊維物質がガラス繊維であり、末端キヤッ
プされたポリアリーレンポリエーテルがガラス繊
維用のサイジングである特許請求の範囲第22項
記載の物品。

24. 補強性充てん剤として特許請求の範囲第23
項記載のサイジングしたガラス繊維を含有する熱
可塑性ポリアリーレンポリエーテルを包含する複
合物。

25. 基材と、それに接合し、又はその上に被覆
された式：



(式中、nは正数であり、Z及びZ'はそれぞれ1
価不飽和有機部分であり、Eは2価フェノールの
ヒドロキシ基の除去後の残基であり、E'は2個
の活性化ハロ置換基を有する芳香族化合物の該2
個の活性化ハロ置換基除去後の残基であり、しか
もE及びE'により残される残基は非置換である
か、又は既に定数された程度を超えて置換されて



である特許請求の範囲第14項記載の末端キヤッ
プされたポリアリーレンポリエーテル。

18. 基材と、それに接合するか、又はその上に
被覆された、式：



(式中、Z及びZ'はそれぞれ1価不飽和有機部分
であり、ポリアリーレンポリエーテル鎖は置換さ
れ、又は非置換である)を有する末端キヤップさ
れたポリアリーレンポリエーテルの単独重合体と
を包含することを特徴とする物品。

19. Z及びZ'がそれぞれアルキレン、アラルキ
レン、又はシクロアルキレンの部分である特許請
求の範囲第18項記載の物品。

20. 単独重合体が無機塩物性充てん剤を含有す
る特許請求の範囲第18項記載の物品。

21. 無機塩物性充てん剤がCaCO₃である特許請
求の範囲第20項記載の物品。

いる)を有する末端キヤップされたポリアリー
レンポリエーテルの単独重合体とを包含すること
を特徴とする物品。

26. nが2ないし300であり、Z及びZ'がそ
れぞれアルキレン、アラルキレン又はシクロアル
キレンの部分である特許請求の範囲第25項記載
の物品。

27. Eがヒドロキノン、2,2-ビス(4-ヒ
ドロキシフェニル)プロパン、4,4'-チオジフ
エニル、p,p'-ジフェノール、又はビス(4-
ヒドロキシフェニル)スルホンの残基であり、E'
が4,4'-ジハロジフェニルスルホン、4,4'-
ジハロベンゾフェノン、又は4,4'-ビス(4-
ハロフェニルスルホニル)ジフェニルの残基であ
る特許請求の範囲第25項記載の物品。

28. 基材が繊維物質である特許請求の範囲第25
項記載の物品。

29. 繊維物質がガラス繊維であり、かつ末端キ
ヤップされたポリアリーレンポリエーテルがガラ
ス繊維用のサイジングである特許請求の範囲第28

項記載の物品。

30. 補強性充てん剤として特許請求の範囲第29項記載のサイジングされたガラス繊維を含有する熱可塑性ポリアリーレンポリエーテルを包含する特許請求の範囲第24項記載の複合物。

31. 基材と、それに接合されるか、又はその上に被覆された、式：



(式中、 n は正数であり、 Z 及び Z' はそれぞれ1価不飽和有機部分であり、 Ar は一つの $(O-Ar)$ 基から次のそれまで同一でも或は異なることでもできる2価芳香族基であり、この場合各 Ar 基は芳香族炭素原子を通して接合オキサン基に結合し、 Ar により置換される芳香族基は置換され、又は非置換である) を有する末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルの単独重合体とを包含する特許請求の範囲第18項記載の物品。

32. n が2ないし300であり、 Z 及び Z' がそれぞれアルキレン、アラキレン又はシクロアルキレンの部分である特許請求の範囲第31項記載

カリ金属塩とジハロベンゼノイド化合物とを反応させ、次いでポリアリーレンポリエーテルの末端フェノキシ基と、式：



(式中、 X はハロゲンであり、 Z は1価不飽和有機基である) を有する化合物と反応させることを特徴とする末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルの製造方法。

39. (a) 2価フェノールとジハロベンゼノイドスルホンとをアルカリ金属水酸化物又はアルカリ金属酸化物又は水酸化アンモニウム存在下に重合させ、次いで

(b) ポリスルホン(a)の末端フェノキシ基と、式：



(式中、 X はハロゲンであり、 Z は1価不飽和有機基である) を有する化合物とを反応させることを特徴とする、不飽和有機末端基を有するポリスルホン樹脂の製造方法。

40. 工程(a)におけるジハロベンゼノイドスルホ

の物品。

33. 基材が繊維物質である特許請求の範囲第31項記載の物品。

34. 繊維物質がガラス繊維であり、かつ末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルがガラス繊維用サイジングである特許請求の範囲第33項記載の物品。

35. 特許請求の範囲第34項記載のサイジングされたガラス繊維を補強性充てん剤として含有する熱可塑性ポリアリーレンポリエーテルを包含する特許請求の範囲第24項記載の複合物。

36. 熱可塑性ポリアリーレンポリエーテルと、特許請求の範囲第1項記載の末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルとの混合物。

37. 熱可塑性ポリアリーレンポリエーテルが2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンのアルカリ金属塩と、4, 4'-ジハロジフェニルスルホンとの熱可塑性反応生成物である特許請求の範囲第36項記載の混合物。

38. 実質的に等モル量の2価フェノールのアル

キがジクロロベンゼノイドスルホンである特許請求の範囲第38項記載の方法。

41. 工程(a)の重合を高められた温度において行う特許請求の範囲第38項記載の方法。

42. 温度が150℃と180℃との間である特許請求の範囲第40項記載の方法。

43. 重合工程(a)において溶媒を存在させる特許請求の範囲第38項記載の方法。

44. 溶媒が極性溶剤である特許請求の範囲第43項記載の方法。

45. 極性溶剤がジメチルアセトアミドである特許請求の範囲第44項記載の方法。

46. 極性溶剤の混合物を使用する特許請求の範囲第43項記載の方法。

47. 極性溶剤がジメチルスルホキシド及びジメチルアセトアミドである特許請求の範囲第46項記載の方法。

48. 極性溶剤が非プロトン性溶剤である特許請求の範囲第44項記載の方法。

49. 工程(a)においてアルカリ金属水酸化物を使

用する特許請求の範囲第39項記載の方法。

50. アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである特許請求の範囲第49項記載の方法。

51. 工程(a)においてアルカリ金属酸化物を使用する特許請求の範囲第39項記載の方法。

52. Zがアルキレン、アラルキレン又はシクロアルキレンの部分を含む反応性不飽和基である特許請求の範囲第39項記載の方法。

53. 化合物XZがアリルクロリド、2-クロロエチルアクリレート、2-クロロエチルメタクリレート、クロロメチルジメチルビニルシラン、ビニルベンジルクロリド又は2-クロロエチルビニルエーテルである特許請求の範囲第39項記載の方法。

54. 末端キャップする工程(b)を、125℃を超えない温度において行う特許請求の範囲第39項記載の方法。

55. 末端キャップする工程(b)を、正の窒素圧力下で行う特許請求の範囲第39項記載の方法。

56. 末端キャップする工程(b)を無水状態下に行

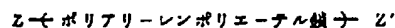
う特許請求の範囲第39項記載の方法。

57. 末端キャップされたポリスルホン樹脂を反応混合物から分離する特許請求の範囲第39項記載の方法。

58. 末端キャップされたポリスルホン樹脂を凝集により分離する特許請求の範囲第57項記載の方法。

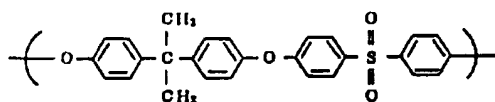
59. 末端キャップされたポリスルホン樹脂を溶解回収法により分離する特許請求の範囲第57項記載の方法。

60. 式：



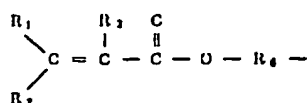
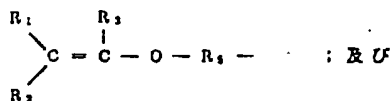
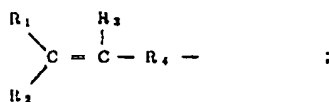
(式中、Z及びZ'はそれぞれ1価不飽和有機部分であり、ポリアリーレンポリエーテル鎖は置換されるか、又は非置換である)を有する末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルの単独重合体。

61. ポリアリーレンポリエーテルが式：



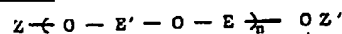
であり、しかも式中、Z及びZ'がそれぞれアルキレン、アラルキレン又はシクロアルキレンの部分であるくり返し単位より成る特許請求の範囲第60項記載の単独重合体。

62. Z及びZ'がそれぞれ



(式中R₁、R₂及びR₃はそれぞれ水素か、炭素原子1ないし20個を有する脂肪族炭化水素基、炭素原子1ないし20個を有する脂環式炭化水素基又は芳香族基であり、R₄、R₅及びR₆はそれぞれ炭素原子1ないし10個を有する2価アルキレン基、炭素原子6ないし10個を有する2価アリーレン基又は炭素原子3ないし8個を有する2価シクロアルキレン基である)より成る群から選択される1価不飽和有機部分である特許請求の範囲第1項記載の単独重合体。

63. 末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルが式：



(式中、nは2ないし300であり、Z及びZ'はそれぞれ1価不飽和有機部分であり、Eは2価フェノールのヒドロキシル基除去後の残基であり、E'は2個の活性化ハロ置換基を有する芳香族化合物の該2個の活性化ハロ基除去後の残基であり、E及びE'により表わされる残基は非置換であるか、又は既に定義されている程度を認めて置換されている)を有する特許請求の範囲第60項記載の単独重

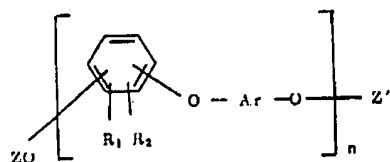
合体。

64. 末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルが式：



(式中、 n は2ないし300であり、 Z 及び Z' はそれぞれ1価不飽和有機部分であり、 Ar は一つの $-(O-Ar)-$ 基から次のそれまでが同一か、又は異なることができる2個芳香族基であり、この場合各 Ar 基は芳香族炭素原子を通して接続オキサン基に結合し、しかも Ar により表わされる芳香族基は置換され、又は非置換である)を有する特許請求の範囲第60項記載の単独重合体。

65. 式：



ーテル単量体を重合させることによる特許請求の範囲第60項記載の単独重合体の製造方法。

67. 遊離基重合開始剤を、単量体の合計量を基準として0.05ないし1重量%の量において存在させる特許請求の範囲第66項記載の方法。

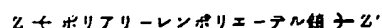
68. 遊離基重合開始剤がペルオキシドである特許請求の範囲第67項記載の方法。

69. ペルオキシドがジクミルペルオキシドである特許請求の範囲第68項記載の方法。

70. 熱を加えて重合の開始及び達成を促進する特許請求の範囲第67項記載の方法。

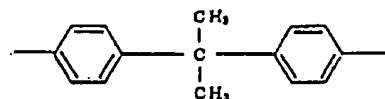
71. 重合を25℃と300℃との間の温度において行う特許請求の範囲第67項記載の方法。

72. (A)式：

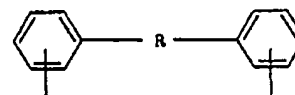


(式中、 Z 及び Z' はそれぞれ1価不飽和有機部分であり、ポリアリーレンポリエーテル鎖は置換され、又は非置換である)を有する末端キャップされたポリアリーレンポリエーテルである少なくとも1種の単量体；と

(式中、 R_1 及び R_2 はそれぞれ水素、炭素原子1ないし4個を有するアルキル又は炭素原子1ないし4個を有するアルコキシであり； Ar はフェニレン、ナフチレン、ジフェニレン、



又は式：



(式中、 R は炭素原子1ないし8個を有する2価脂肪族、環式脂肪族もしくは芳香脂肪族の基、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-SO-$ 、 $-SO_2-$ 、又は $-CO-$ である)を有する基であり； Z 及び Z' はそれぞれ1価不飽和有機部分であり； n は約3ないし約200の整数である)を有する特許請求の範囲第60項記載の単独重合体。

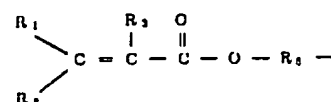
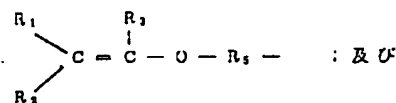
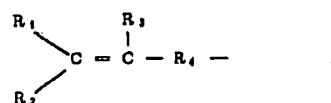
66. 末端キャップされたポリアリーレンポリエ

(D) 少なくとも1個の1価不飽和有機部分を有する少なくとも1種の単量体；

とを包含することを特徴とする共重合体。

73. 1価不飽和有機部分がアルキレン、アラルキレン、又はシクロアルキレンの部分である特許請求の範囲第72項記載の共重合体。

74. 1価不飽和有機部分を、



(式中、 R_1 、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素、炭素原子 1 ないし 20 個を有する脂肪族炭化水素基、炭素原子 1 ないし 20 個を有する脂環式炭化水素基、又は芳香族基であり、 R_4 、 R_5 及び R_6 はそれぞれ炭素原子 1 ないし 20 個を有する 2 価アルキレン基、炭素原子 6 ないし 10 個を有する 2 価アリレン基又は炭素原子 3 ないし 8 個を有する 2 価シクロアルキレン基である) より成る群から選択する特許請求の範囲第 72 項記載の共重合体。

75. R_1 、 R_2 及び R_3 がそれぞれ水素、炭素原子 1 ないし 20 個を有するアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルカリール基、炭素原子 3 ないし 8 個を有する脂環式基、又は二環式基である特許請求の範囲第 74 項記載の共重合体。

76. R_4 、 R_5 及び R_6 がそれぞれ炭素原子 1 ないし 8 個を有する 2 価アルキレン基である特許請求の範囲第 74 項記載の共重合体。

77. 単量体 (D) が少なくとも 1 種の反応性ビニル基 $R_7R_8C=CR_9-$ 、反応性ビニリデン基 $R_7R_8C=C<$ 、及び/又は反応性ビニレン基 $-CR_{10}=CR_{11}-$ を

有する単量体であり、上式中において R_7 、 R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{11} はそれぞれ (a) 水素、(b) 炭素原子 1 ないし 4 個を有するアルキル、(c) 炭素原子 1 ないし 4 個を有するアルコキシ、(d) 炭素原子 2 ないし 12 個を有するアルキルカルボキシ、(e) 炭素原子 6 ないし 10 個を有するアリール、(f) 炭素原子 2 ないし 12 個を有するアルコキシカルボニル、(g) 炭素原子 6 個を有し、かつ少なくとも 1 個のハロゲン、ニトリル、炭素原子 1 ないし 4 個を有するアルキル及び/又は炭素原子 1 ないし 4 個を有するアルコキシにより置換された置換アリール、(h) アルキルが炭素原子 1 ないし 4 個を有し、アリールが炭素原子 6 ないし 10 個を有するアラルキル、(i) アルキルが炭素原子 1 ないし 4 個を有し、アリールが炭素原子 6 ないし 10 個を有し、置換基がハロゲン、炭素原子 1 ないし 4 個を有するアルキル、ニトリル、及び/又は炭素原子 1 ないし 4 個を有するアルコキシである置換アラルキル、(j) 炭素原子 1 ないし 4 個を有し、しかもニトリル、ハロゲン、及び/又は炭素原子 1 ないし 4 個を有す

るアルコキシにより置換された置換アルキル、(k) 炭素原子 2 ないし 12 個を有し、しかもハロゲン及び/又はニトリルにより置換された置換アルキルカルボキシ、又は (l) 炭素原子 2 ないし 12 個を有し、しかもハロゲン及び/又はニトリルにより置換された置換アルコキシカルボニルである特許請求の範囲第 72 項記載の共重合体。

78. 単量体 (D) がステレン、置換ステレン $R_nC_6H_5-nCH=CH_2$ (式中、 n は 1 ないし 5 であり、 R はハロゲンか、又は炭素原子 1 ないし 4 個を有するアルキル、炭素原子 1 ないし 4 個を有するアルコキシ、 $-CN$ 及び/又は $-NO_2$ である) 又は α -置換ステレン $C_6H_5C=CH_2$ (式中、 R_2 は炭素原子 1 ないし 4 個を有するアルキルである) である特許請求の範囲第 72 項記載の共重合体。

79. 単量体 (D) が、アルキル基が炭素原子 1 ないし 11 個を有するアルキルアクリレート；アルキル基が炭素原子 1 ないし 11 個を有するアルコシアクリレート；アルキル基が炭素原子 1 ないし

10 個を有するアルキルメタクリレート；アルキル基が炭素原子 1 ないし 10 個を有するアルコキシメタクリレート；又は不飽和ニトリル；である特許請求の範囲第 72 項記載の共重合体。

80. 単量体 (D) がアリルアルキルエーテル、ハロゲン化アリル、アリルエステル、アリルベンゼン又はアリルベンゼン誘導体である特許請求の範囲第 72 項記載の共重合体。

81. 単量体 (D) が多量の反応性不飽和基を有する特許請求の範囲第 72 項記載の共重合体。

82. 単量体 (D) が 1 個の反応性不飽和基を有する特許請求の範囲第 72 項記載の共重合体。

83. 単量体 (D) がステレンである特許請求の範囲第 72 項記載の共重合体。

84. 熱硬化性樹脂と、特許請求の範囲第 1 項記載の熱硬化性の末端キャップされたポリアリレンポリエーテル約 1 ないし約 99 重量部との混合物。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.